

1935

№ 10

**ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК**

VII СЕРИЯ

ОТДЕЛЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК



**BULLETIN DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
DE L'UNION DES RÉPUBLIQUES SOVIÉTIQUES SOCIALISTES
VII SÉRIE
CLASSE DES SCIENCES MATHÉMATIQUES ET NATURELLES**

**ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА**

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР
Непременный секретарь академик *Н. П. Горбунов*

Редакционная коллегия: академик А. А. Борисяк, академик С. И. Вавилов,
академик И. В. Гребенщиков, академик А. А. Рихтер,
академик Д. С. Рождественский.
Ответственный редактор А. А. Борисяк. Редактор издания И. М. Эйзен

Сдано в набор 11 февраля 1936 г. — Подписано к печати 19 апреля 1936 г.
Формат бум. 72 × 110 см — 13 печ. л. — 51840 тип. зн. — Тираж 3100.
Москва. Уполномоченный Главдита В 39362. АНИ № 212. Заказ № 163

16-я типография треста «Полиграфкнига», Трехпрудный, 9.

СУТОЧНАЯ СОЛНЕЧНАЯ ВОЛНА В ЗЕНИТНЫХ РАССТОЯНИЯХ СВЕТИЛ

А. С. ВАСИЛЬЕВА

§ 1. Введение. Из наблюдений в Пулкове на пассажном инструменте в первом вертикале 1840—1842 гг. В. Струве для выражения суточной солнечной волны в колебаниях широты места или в зенитных расстояниях возле самого зенита мы (в вычислениях постоянно с 1910 г. сотрудничает Н. И. Васильева) получили:

$$\Delta\varphi = \Delta z = 0.134 \cos(\sigma - 12^{\text{ч}}) \quad (1)$$

± 28 ± 8

из 157 наблюдений 7 звезд.

При решении этой задачи (1) мы исходили из уравнения

$$\varphi = \delta + z - a \cos(\sigma - \nu) - b \cos(2\sigma - \rho) - f - \lambda, \quad (2)$$

где φ —ничем не искаженное значение широты места, δ —такое же значение склонения, z —наблюдаемое зенитное расстояние, a —амплитуда суточной волны, b —полусуточной, σ —часовой угол солнца, ν и ρ —фазы волн, f —сумма членов с периодами колебаний в широте длительными, λ —случайная ошибка. Чтобы в (1) трудно учитываемое влияние членов f полностью исключить, мы отбросили наблюдения 141 из 298, оказавшиеся в сутках одиночными, без других.

По разностям зенитных расстояний звезд β Кассиопеи и ϵ Дракона методом, полностью исключаяющим влияние членов сколько-нибудь длительных, из наблюдений наших (А. С. Васильева) 1918—1923 гг. мы получили:

$$\Delta\varphi = \Delta z = 0.161 \cos(\sigma - 11^{\text{ч}}) \quad (3)$$

± 23 ± 5

из 371 разности.

Во всех случаях мы показываем средние ошибки, не вероятные.

При этом разности составлены по наблюдениям, разделенным промежутком времени, не большим двух суток. При решении задачи мы выходим из уравнения:

$$0 = \delta_1 - \delta_2 + z_1 - z_2 + 2a \sin(T - \nu) \sin \Delta + 2b \sin(2T - \rho) \sin 2\Delta, \quad (4)$$

получающегося из (2), написанного для двух звезд, где

$$T = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \text{ и } \Delta = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}, \quad (5)$$

Полусуточная волна в решение задачи в обоих случаях пока не вводилась.

Исследование подробностей второго вывода, т. е. (3), уже дало некоторые признаки того, что суточная солнечная волна реально существует в природе. Эти признаки следующие.

1) Выражения (1) и (3) совпадают до подробностей, хотя совершенно различни методы выводов, эпохи и авторы наблюдений.

2) На поправке x к разности $\delta_1 - \delta_2$ склонений отчетливо проявляется распределение наблюдений.

3) Средняя ошибка, выводимая по разностям смежных по времени зенитных расстояний одной и той же звезды, оказывается всегда меньшей, чем ошибка, выводимая по разностям зенитных расстояний различных звезд, хотя бы и наблюдавшихся в те же сутки.

В подробностях все это мы представили в исследовании: «Суточная солнечная волна колебаний широты места по разностям зенитных расстояний звезд β Кассиопеи и γ Дракона, наблюдаемых А. С. Васильевым в 1918—1928 гг. в Пулкове», Изв. Акад. Наук СССР, 1935, № 6—7.

Гипотеза светового уравнения даже отдаленно не приемлема, так как метод наблюдений идеально симметричен.

Выводы (1) и (3) выходят из априорного предположения о том, что колебание представляется синусоидой. Но в 1912—1913 гг. мы построили на основе наших же наблюдений 1908. 6—1911. 5 гг. графики суточного колебания без всяких предположений о виде кривой колебаний. Оказалось, что в возможном сложении нескольких волн суточная солнечная волна есть господствующая, она имеет амплитуду наибольшую. По обстоятельствам, от нас не зависевшим, ту работу тогда опубликовать не удалось¹.

По (1) и по (3) амплитуда суточной солнечной волны оказывается столь большой, что несмотря на всю убедительность вышеприведенных, так сказать, внутренних признаков реальности, сомнения возникают даже в нас самих. Почему не удалось выявить до нас на пассажном инструменте в первом вертикале и в Пулкове и в других местах столь большую суточную волну в колебаниях широты места? Если таковая волна существует действительно вне инструмента и его местоположения, то почему она не проявляется на других инструментах? Первый вопрос мы достаточно осветили в наших работах, печатавшихся с 1912 г. (2), и в нашем вышеназванном исследовании; исследованиям по второму вопросу мы назначаем настоящее изложение.

§ 2. Зенит-телескоп параллелен пассажному инструменту в первом вертикале только в зените. При отыскании признаков существования суточного солнечного колебания широты или зенитных расстояний в показаниях других инструментов нашей обсерватории мысль невольно обращается к пулковскому зенит-телескопу, непрерывно наблюдающему с 1904 г. Этот инструмент считают параллельным пассажному инструменту в первом вертикале. В отчетах Пулковской обсерватории сказано, что зенит-телескоп назначен заменить пассажный инструмент (3), считавшийся после опубликований Нюрена в X томе пулковских Publications 1903 г. «дурно построенным и неудачно поставленным».

Однако уже в 1917 г. мною было опубликовано исследование (4), из которого с полной отчетливостью вытекает, что наблюдения звездных пар на зенит-телескопе никакой параллельности с пассажным инструментом

¹ См. отношение непременного секретаря Академии Наук от 13 октября 1914 г. за № 3403 и также отношение директора Главной физической обсерватории от 15 февраля 1916 г. за № 766: «... так как мнение специалиста-астронома высказалось не в пользу автора...» «... так как самое существование колебаний широты короткого периода (полусуточные и суточные) не признано...».

в первом вертикале не имеют. И даже еще раньше, в 1912 г., мною было напечатано: «нет убеждения в том, что в изучении вопроса о колебании широт зенит-телескопы в каком угодно числе могут заменить пассажный инструмент в первом вертикале (5).

В 1917 г. мы показали, что существующие колебания суточного периода в зенитных расстояниях могут быть объяснены только переменами в положении в е р х н е й поверхности преломляющего слоя земной атмосферы. Перемены эти возникают из лунных и солнечных приливов или из стоячих волн, свойственных атмосфере, могут возникать и из других причин. Отражение на зенитных расстояниях светил этих перемен в положении верхней поверхности атмосферы мы в 1917 г. назвали р е ф р а к ц и о н н ы м с м е щ е н и е м з е н и т а (4).

Принимая существование рефракционных смещений зенита как рабочую гипотезу, мы в том исследовании в 1917 г. получили, что всякое зенитное расстояние, измеренное в меридиане, исправленное за рефракцию и за рефракционное смещение зенита, представляется в таком виде:

$$Z = z + \alpha \operatorname{tg} z \pm \alpha \sec^2 z dz, \quad (6)$$

(+ для южных звезд и для северных ниже полюса, — для звезд между зенитом и полюсом).

Здесь α —коэффициент рефракции, dz —видимый эффект рефракционного смещения. Для зенита в Пулковке αdz представляется выражениями (1) и (3), нами полученными на пассажном инструменте в первом вертикале. Для других зенитных расстояний в Пулковке— αdz возможно имеет другие значения, определяемые местом точки пересечения верхней поверхности преломляющего слоя атмосферы с линией луча зрения, идущего от звезды.

По нашей гипотезе колебание

$$\alpha dz = \alpha \operatorname{tg} \xi, \quad (7)$$

$$\operatorname{tg} \xi = \frac{[1 - (1 - m)^2] \operatorname{tg} \delta}{\operatorname{tg}^2 \delta + (1 - m)^2}. \quad (8)$$

В нижней кульминации следует считать склонение $\delta > 90^\circ$; m означает сжатие того атмосферного эллипсоида, который оскулирует с наружной поверхностью преломляющего слоя атмосферы в точке пересечения ее линией луча зрения; ξ есть угол между поверхностями сферической и реальной в той же точке.

Из (6) для измерений возле самого зенита имеем:

$$Z = z + \alpha dz \text{ на пассажном инструменте в 1-м вертикале;} \quad (9)$$

$$Z = z + \alpha dz \text{ на зенит-телескопе в зените.}$$

Так как на зенит-телескопе в звездных парах основная измеряемая величина есть разность зенитных расстояний южной и северной звезд, то для звездных пар:

$$Z_{ю} - Z_{с} = z_{ю} - z_{с} + \alpha \sec^2 z (dz_{ю} \pm dz_{с}) \quad (10)$$

(+ для звезд выше полюса, — для звезд ниже полюса).

Представляя себе выражение (6), по которому в звездных каталогах из зенитных расстояний должны вычисляться склонения звезд, и выражение (10) вместе с (7) и (8), легко видеть, что невозможно рассчитывать на отчетливое проявление эффектов суточной солнечной волны в весьма сложной функции

$$\varphi = \frac{\delta_{ю} + \delta_{с}}{2} + \frac{z_{ю} - z_{с}}{2}, \quad (11)$$

обыкновенно на зенит-телескопе изучаемой и публикуемой, когда к тому же 1) выполнение наблюдений на зенит-телескопе возможно только в половине суток, ночью; 2) необходимую для вычислений φ систему склонений зенит-телескоп получает путем последовательных приближений; 3) наблюдения, симметрично расположенные относительно полуночи, при одинаковых прочих условиях, получают от суточной солнечной волны приблизительно одинаковые искажения, так как фаза суточного солнечного колебания по (3)

$$\nu = 11.4 \text{ час.},$$

т. е. максимум приходится во всяком случае около полуночи.

Из суточной солнечной волны должны возникать разности в значениях φ широты между смежными группами звездных пар, наблюдаемых на зенит-телескопе. Поскольку наблюдения выполняются несимметрично относительно полуночи, точнее, относительно значения фазы ν суточной солнечной волны, постольку эти разности выявляются в невязке годового замыкания групп. Эта невязка на зенит-телескопе при окончательной обработке распределяется поровну между группами, т. е. она сглаживается. На сглаживающий характер обработки наблюдений зенит-телескопа мы печатно указывали в 1914 г. (6) и повторно это сделали, но на других, более совершенных, доводах, печатно же в 1932 г. (7).

§ 3. Разность день—ночь в наблюдениях δ Кассиопеи на зенит-телескопе. Представляя исправленное за суточную солнечную волну значение широты уравнением

$$\varphi = \delta + z - a \cos(\sigma - \nu),$$

где z есть наблюденное значение зенитного расстояния, не трудно видеть, что разность зенитных расстояний той же звезды, измеренных при часовых углах солнца, различающихся на 12 час., представляется в виде

$$z_2 - z_1 = -2a \cos(\sigma - \nu) = -2a \cos(\alpha_* - \alpha_{\odot} - \nu). \quad (13)$$

В зависимости от значения σ разность $z_2 - z_1$ будет принимать значения положительные и отрицательные.

Так как из наших определений по (3) мы уже знаем, что $\nu = 11.4$ час., то следовательно зенитное расстояние при наблюдениях одной и той же звезды должно получаться

наибольшим около полуночи при $\sigma = \nu = 11.4$ час.

и наименьшим около полудня при $\sigma = \nu + 12$ час. = 23.4 час.

Если мы станем составлять средние значения разности (13), напр. за год или за несколько лет, как это делали до сих пор все авторы (Гюльден, Нюрн и т. д.), то при равномерном в году распределении наблюдений получим значение, точно равное нулю, при неравномерном же распределении—значение, близкое к нулю.

Переходим к фактам. Эффект суточной солнечной волны в колебаниях широты места, выявляющийся на зенит-телескопе, мы указали еще в 1917 г. (8). Он проявлялся с самого начала работы зенит-телескопа, с 1904 г., в наблюдениях звезды δ Кассиопеи. Это звезда зенитная, служащая сама себе парю.

Для этой звезды в работах Л. И. Семенова (8) находим такие значения разности день—ночь зенитных расстояний в средних выводах:

Таблица 1

День — ночь =	— 0°050	в 1904—1905 гг.	из наблюдений	Бондсфора
—	017	» 1905—1906	»	»
+	021	» 1907 г.	»	Орлова
—	038	» 1908	»	Семенова
—	019	» 1909	»	»
—	022	» 1910	»	»
—	010	» 1911—1913 гг.	»	Земцова

Последняя строка взята нами из работы Б. А. Земцова (9). Судя по выражениям (1) и (3) выявленной нами суточной солнечной волны, знак разностей день—ночь должен быть именно минусом. Количественных совпадений с нашим значением амплитуды $a = 0.13$ или 0.16 , ожидать не приходится потому, что Л. И. Семенов составил средние по 8 отдельных зенитных расстояний звезды δ Кассиопеи. Эти средние были им исправлены за изменения широты и после того были им составлены снова общие годовые средние для дня и для ночи. Ясно, что подведение общих средних уменьшило размер разностей.

§ 4. Эта же разность день—ночь в нашем вычислении

К счастью в работе Л. И. Семенова (стр. 172—173) в таблице данных, служивших ему для вычисления значения абберационной постоянной, мы находим опубликованными и его первоначальные средние из 8 зенитных расстояний и соответственные средние даты. По этим данным мы составляем уже свои разности день—ночь, но не из всех зенитных расстояний, как это сделал Л. И. Семенов, а только из тех, которые наблюдались около полудня в апреле и около полуночи в октябре. Мы получаем теперь еще более ясно выраженный эффект действия суточной солнечной волны на зенитные расстояния.

Таблица 2

Разности апрель—октябрь (день—ночь) зенитных расстояний δ Кассиопеи на зенит-телескопе

Апрель—октябрь =	— 0°08	1904—1905 гг.	} Наблюдения И. В. Бондсдорфа
—	0.11	1905 г.	
+	0.01	1905—1906	
—	0.08	1906 г.	
—	0.00	1906—1907 гг.	} Наблюдения А. Я. Орлова
+	0.11	1907 г.	
—	0.07	1907—1908 гг.	} Наблюдения Л. И. Семенова
—	0.14	1908 г.	
—	0.08	1908—1909 гг.	

Являются загадкой дающие знак плюс или самые наблюдения А. Я. Орлова или, скорее, то место кривой колебаний широты, по которой эти наблюдения от колебаний широты исправлены¹. Не следует упускать из виду, что на вышеприведенные разности в удвоенном размере оказывает влияние неточность знания амплитуды годовой волны потому, что δ Кассиопеи около полудня наблюдается в минимуме годовой волны и около полуночи во время ее максимума. В специальном же исследовании (11) мы показали, что

¹ После представления к печати написанного здесь вышла в свет работа проф. А. Я. Орлова: «Лунные и некоторые другие периодические члены в Пулковских наблюдениях δ Cassiopeiae», Ленинград, 1934 г. Там на стр. 2 читаем: «Широты, данные А. Я. Орловым с 4 III 1907 по 28 II 1908 г. (Publications, v. XVIII, p. 3), исправлены за рефракцию и кривизну параллели».—Это загадки не разъясняет.

значения амплитуды годовой волны для одной и той же эпохи получаются расходящимися до 0'06. Меньшую амплитуду годовой волны на 0'06 дает напр. кривая колебаний широты 1904—1915 гг., выработанная Б. А. Земцовым, сравнительно с кривыми А. С. Васильева и Б. В. Нумерова, выработанными из того же материала, из наблюдений на зенит-телескопе.

Почти одновременно с δ Кассиопеи кульминирует звезда Полярная (α Малой Медведицы). На вертикальном круге для этой звезды всегда получают разность день—ночь.

Вот напр. Нюрен (Observations de Poulkovo, v. XIV, p. 41) в значениях широты получил по Полярной звезде в средних выводах:

Таблица 3

День—ночь =	+ 0'126	из наблюдений	1842—1844	Петерса
	+ 0'008	»	1863—1870	Гюльдена
	+ 0'056	»	1871—1875	Нюрена

Эти разности Нюрен объяснил «неточностями в показаниях термометров», создающими неверный расчет рефракции. Не касаясь пока правильности таких объяснений, отметим только, что на зенит-телескопе при наблюдениях δ Кассиопеи в результат не входят ведь никакие термометры, так как наблюдения в зените.

§ 5. Разности день—ночь и отрицательный параллакс звезды δ Кассиопеи. Здесь необходимо отметить, что разности день—ночь со знаком минус в зенитных расстояниях звезды δ Кассиопеи на пулковском зенит-телескопе в настоящее время имеют значение уже только историческое, так как в 1930 г. и в 1932 г. уже и из наблюдений на зенит-телескопе было получено выражение суточной солнечной волны в виде

$$dz = 0'041 \cos (\tau - 15^\circ 2) \quad (14)$$

Н. В. Циммерманом из звездных пар 1915—1917 гг.,

$$dz = 0'037 \cos (\sigma - 16^\circ 8) \quad (15)$$

А. Д. Дроздом из звездных пар 1917—1920 гг. (13),

$$dz = 0'053 \cos (\tau - 15^\circ 25) \\ \pm 12 \qquad \qquad \pm 34$$

П. П. Логиновым из зенитных расстояний δ Кассиопеи 1904—1916 гг. (13).

Хотя амплитуда этих выражений много меньше амплитуды (1) и (3), полученных нами из наблюдений на пассажном инструменте в первом вертикале, однако именно отсюда из суточной солнечной волны разности «день—ночь» получают естественное объяснение своего знака.

Авторы зенит-телескопа, определяя значение абберационной постоянной, одновременно получали по большей части значение параллакса δ Кассиопеи отрицательным.

В стремлении устранить этот нежелательный и необъяснимый факт Л. И. Семенов «для улучшения» значения параллакса предположил, что разность день—ночь возникает из светового уравнения и из космической рефракции. Введя за эти гипотезы соответственные поправки, уничтожающие разность день—ночь, он получил значение параллакса положительное (9). По нашему мнению этот «успех» Л. И. Семенова доказывает больше реальность выявленной нами суточной солнечной волны, чем реальность светового уравнения и космической рефракции.

В предположении

$$\sin \alpha \sin \delta \cos \epsilon - \cos \delta \sin \epsilon = b \sin \zeta \\ - \cos \alpha \sin \delta = b \cos \zeta$$

влияние параллакса, представляющееся в значениях склонения звезды выражением

$$\pi b \cos (\odot + \beta), \quad (16)$$

для звезды δ Кассиопеи имеет вид в значениях склонения

$$\begin{aligned} \pi 0.815 \cos (\odot + 175^\circ 2' 5) &= 0.815 \pi \cos (\alpha_\odot + 11^\circ 7) = \\ &= 0.815 \pi \cos (\alpha_* - \sigma_\odot + 11^\circ 7) = 0.815 \pi \cos (\sigma_\odot - 13^\circ 0), \end{aligned} \quad (17)$$

так как для момента наблюдений в меридиане

$$\alpha_* = \alpha_\odot + \sigma_\odot.$$

Ясно, что годовая параллактическая волна в колебаниях зенитных расстояний звезды δ Кассиопеи по фазе почти совсем неотличима от той годовой волны, которая возникает из волны суточной солнечной, нами выявленной. Знак же при «параллаксе» π в (17) определяется, как видно, распределением наблюдений.

§ 6. Параллакс β Кассиопеи, определенный в 1894 г. Для девяти более ярких звезд ряда 1908.6—1911.5 гг. наших наблюдений мы вычислили значения и постоянной абберации и параллаксов; об этом сообщено в Отчете Пулковской обсерватории 1915—1916 гг., стр. 18.

Для абберационной постоянной получилось

$$K = 20''.486 \pm 0.037 \text{ (средняя ошибка)}. \quad (18)$$

Однако детальное изучение подробностей этой нашей работы привело нас к убеждению, что все подобные вычисления преждевременны. У нас получилось то же, что у других при подобных определениях, напр. у В. Струве: высокая точность выводов внутренняя, а по отдельным звездам значительные расхождения, т. е. получилось ясное указание на существование неустраненных систематичностей. Когда свойства суточной солнечной волны и других кратковременных закономерных колебаний в зенитных расстояниях будут достаточно изучены, тогда только и можно будет предпринять действительно успешные вычисления абберационной постоянной и параллаксов.

Напр. значение параллакса звезды β Кассиопеи, опубликованное в 1894 г. С. К. Костинским (15), оказывается не что иное, как амплитуда теперь выявленной нами суточной солнечной волны. В самом деле, для «параллакса» вместе с его коэффициентом из статьи названного автора имеем (стр. 159 в статье):

при вычислении с весами равными $+0''.118 \cos (\odot - 192^\circ 56')$,

» » » » неравными $+0.164 \cos (\odot - 192^\circ 56')$,

где \odot есть долгота Солнца.

Так как в момент прохождений звезды через меридиан $\alpha_* = \sigma_\odot + \alpha_\odot$, то с достаточной точностью имеем:

$$\text{«параллакс» с его коэффициентом} = 0''.141 \cos (\alpha_* - \sigma_\odot - 12^\circ 51')$$

$$\text{или} \quad \text{» » » »} = 0.141 \cos (\sigma_\odot - 11^\circ 2),$$

что почти тождественно с выражением (3) суточной волны, определенной нами методом, исключаящим влияние длительных членов, в том числе следовательно и параллакса и абберации.

Против этого нашего вывода говорит значение параллакса β Кассиопеи, полученное Притчардом из наблюдений фотографическим методом

определений относительных. Поскольку в этом определении нам неизвестны подробности, мы вынуждены вопрос о параллаксе β Кассиопеи считать пока открытым, поставили же его здесь для того, чтобы наглядно показать, какой сложный комплекс старых определений затрагивают наши теперешние выводы касательно суточной солнечной волны в колебаниях зенитных расстояний. Мы перевычислили работу 1894 г. С. К. Костинского «О параллаксе β Кассиопеи». Материал, в ней приведенный, не соответствует параллаксу: в работе сделана ошибка в знаке и потому в ней теряют смысл все суждения о параллаксе и о точности.

Ведь и Полярная звезда находится в почти таком же положении, как β и δ Кассиопеи к суточной солнечной волне. Полярную α Малой Медведицы в зените наблюдать нельзя, вследствие этого ее показания всегда соединены с обычной атмосферной рефракцией. Явления неувязки, в рефракцию неукладывающиеся, Нюрен приписал «аномалиям термометров» (см. *Observations de Poulkovo*, v. XIV, p. 41), т. е. поправкам термометров, будто бы различным днем и ночью и посезонно.

§ 7. Об обработке материалов на вертикальном круге. Уже в 1917 г. в вышеназванном исследовании мы указали, что наблюдения на вертикальном круге выявляют весьма четко и решающим образом разносторонние эффекты, возникающие из существования суточной солнечной волны в колебаниях зенитных расстояний. Однако, чтобы это увидеть с наименьшей затратой вычислительного труда, необходимо обратиться к вертикальному кругу не современному и не к вертикальному кругу Нюрена, начавшемуся с 1871 г., а к вертикальному кругу Петерса и Гюльдена. Как инструмент, сам вертикальный круг и при Петерсе в 1842—1849 гг. и в настоящее время является одинаково инструментом высококачественным, но Нюрен и последующие авторы в стремлении достигнуть наименьшей ошибки звездного каталога ввели значительное количество поправочных коэффициентов и просто поправок, исправляющих главным образом обстановку наблюдения.

Известно, что каждый ряд наблюдений, т. е. зенитных расстояний, на этом инструменте естественно дает с о и поправки за принятые в основу вычислений:

- 1) значение широты места;
- 2) значение коэффициента рефракции;
- 3) значение коэффициента температурного расширения воздуха.

К этим основным элементам, приводящим результаты наблюдений в согласие, постепенно были присоединены:

- 4) поправка за давление водяных паров по аргументу влажности;
- 5) поправка за изменение плотности воздуха;
- 6) поправка за силу ветра по аргументу его скорости;
- 7) поправка за цвет звезды;
- 8) и 9) сумма поправок за суточный и годовой периоды рефракции, за периоды, взятые из метеорологических наблюдений в Линденберге, а не из показаний самого инструмента;
- 10) поправки за так называемую зальную рефракцию, т. е. за несогласие показаний термометров при инструменте и вне наблюдательного помещения.

Инструмент обставлен 7—8 термометрами сверху, внизу и с боков.

11) В 1928 г. инструмент перенесен на новое место.

12) Намечается отправка инструмента на Новую Зеландию.

И наконец отметим еще, что современные зенитные расстояния исправляются сверх всего за колебания широты места по кривым, благонадежность которых не всегда безукоризненна.

Отдельные ряды наблюдений исправлялись иногда еще и по некоторым дополнительным гипотезам.

Ясно отсюда, что реальные явления природы на вертикальном круге следует искать в зенитных расстояниях, наименее исправленных.

§ 8. Общий вывод Гюльдена из наблюдений Петерса 1842—1849 гг. Основная величина, даваемая вертикальным кругом, есть зенитное расстояние Z , исправленное за рефракцию:

$$Z = z + \alpha \operatorname{tg} z. \quad (19)$$

Для звезд, наблюдаемых в верхней и нижней кульминациях, должно получаться одно и то же значение склонения, одно и то же значение широты места при одном и том же значении α коэффициента рефракции. Все разнообразные измеренные зенитные расстояния южных звезд и северных в верхней кульминации и в нижней при обработке наблюдений должны приходить к наилучшему между собою согласию.

Гюльден обработку наблюдений Петерса 1842—1849 гг. на вертикальном круге построил в первом этапе на допущении трех неизвестных поправок: 1) за широту места наблюдений, 2) за температурный коэффициент расширения воздуха, 3) за коэффициент рефракции. В окончательном этапе обработки Гюльден ввел еще гипотезу отставания показаний термометра от действительного хода температуры и все-таки получили разнообразные неувязки, не исчезающие ни при каких значениях коэффициента рефракции и широты места. Для уничтожения неувязок Гюльден придумал теорию поправочных для рефракции членов и эти свои исследования заканчивает в 1873 г. так (*Observations de Poulkovo*, v. V, p. 33): «имеются признаки, что если только что данная теория прибавочных членов правильна, то должно существовать наклонение слоев воздуха с обеих сторон Пулковского зенита в одном и том же направлении; что оно, следовательно, вблизи зенита исчезает и что, наконец, поверхности равновесия обращают свои вогнутые стороны к плоскости горизонта».

Из этого нетрудно видеть, что исследования и сопоставления зенитных расстояний, даваемых вертикальным кругом, привели Гюльдена к требованию почти того самого, что мы назвали выше § 2 смещением зенита с отклонениями, во-первых, в том, что наше смещение зенита в зените не исчезает, во-вторых, в том, что у нас оно есть величина переменная, подчиненная закономерностям, из которых сейчас мы заняты пока только закономерностью суточной солнечной, и наконец в третьих, хотя и у нас наружная поверхность атмосферы обращает свою вогнутую сторону к плоскости горизонта, но так, что в какой-либо момент суточное колебание dz , например около полуночи для южной звезды имеет знак плюс (+), в этот же момент для звезды между зенитом и полюсом его знак есть минус (—), а под полюсом опять знак плюс (+); около полудня—все наоборот.

В диссертации С. П. Глазенапа «Рефракционный уклон», 1881 г. концепция Гюльдена исправлена в том смысле, что (стр. 83) «для зенитальных звезд рефракция не нуль... Рефракция будет нуль для звезд, кульминирующих к югу от зенита на угол, равный углу уклона S . Существование подобного уклона произведет такое же действие, как перемещение зенита на угол S . При отрицательном уклоне явление будет обратное».

Итак, первое отличие отпадает, но второе и третье составляют все существо дела.

В «Известиях Астрономического института», 1927 г., № 16, в статье Н. И. Днепровского и при таблицах рефракций, изданных Пулковской обсерваторией в 1930 г. под редакцией Н. И. Днепровского, даны поправки рефракции за ее суточный и за годовой ходы, взятые из таблиц Гарцера. Из того факта, что эти поправки предписывается умножать на $\operatorname{tg} z$ одинаково на севере и на юге, мы заключаем, что над горизонтом Пулковских этих таблиц 1930 г. у Н. И. Днепровского предполагается атмосферный купол с неизменным зенитом.

§ 9. Загадки на вертикальном круге, встреченные Гюльденом. Подробности на вертикальном круге интереснее, чем вышеприведенный общий вывод Гюльдена.

После окончательной обработки наблюдений Петерса 1842—1849 гг. и окончательного вывода из них склонений 1845 г. в V томе *Observations de Poulkovo* за 1873 г. Гюльден опубликовал ряд встреченных им в результатах неувязок. Там мы находим напр. на стр. 12, что «звезды более яркие дают значения коэффициента рефракции большие, чем звезды более слабые». Этот факт Гюльден объяснил тем, что «днем в среднем зенитные расстояния измеряются меньшими, чем ночью». Это явление Гюльден представил на стр. 12—13 таблицей «зенитных расстояний, измерившихся днем и ночью, звезд, более часто наблюдавшихся».

После тщательных и разнообразных попыток (исправлением коэффициента рефракции, исправлением температурного коэффициента расширения воздуха, исправлением показаний термометра по гипотезе отставания показаний от реальных температур) привести к нулю разности между зенитными расстояниями, наблюденными днем и ночью, Гюльден окончательно заключил следующее, выделивши курсивом только это место среди всего текста, среди всего тома (см. стр. 15): «Зенитные расстояния, наблюденные на пулковском вертикальном круге Петерса, оказываются из дневных наблюдений меньшими, чем из ночных. Разности приблизительно пропорциональны рефракциям и оказываются наибольшими для звезд, отстоящих от Солнца осенью на 180° по прямому восхождению, и наименьшими, напротив, для звезд, к которым Солнце имеет такое же отношение весной».

И далее на стр. 31 в том же томе: «В итоге результатов исследований выступают, главным образом, два факта особого значения. Первый заключается в несовпадении зенитных расстояний из дневных и ночных наблюдений, второй в том обстоятельстве, что рефракции, вычисленные согласно с принятой теорией, требуют для некоторых времен поправок, которые в больших зенитных расстояниях возрастают быстрее самих рефракций и пропорциональны приблизительно квадратам рефракций. В отношении первого факта к сообщенному в предыдущих параграфах здесь прибавить больше нечего; второй же факт требует дальнейших исследований, так как он имеет большое значение при установлении всей системы склонений. Принятие квадратных членов создает как-раз увеличение рефракционной постоянной, она тогда подходит ближе к совпадению с рефракционной постоянной, найденной физическим путем. Далее, от этого изменения рефракции не остается не затронутой широта. Сверх этого, так как мы не знаем природы квадратного члена, то мы не можем также знать, как он себя ведет в южной части меридиана. Если бы, следовательно,

мы были в состоянии привести две кульминации околополярных звезд в совпадение эмпирическим путем, то этим мы не получаем еще никакой возможности доказать правильность склонений на юге».

§ 10. Разность «день—ночь» на вертикальном круге. Приведенные в § 9 цитаты из труда Гюльдена представляют целый комплекс интереснейших утверждений:

1) Разность зенитных расстояний «день—ночь» получается отрицательной.

2) Разности «день—ночь» по величине пропорциональны рефракциям.

3) Рефракции, вычисленные согласно с принятой теорией, для некоторых времен в больших зенитных расстояниях требуют поправок, которые возрастают пропорционально приблизительно квадратам рефракций.

4) Наибольшими оказываются разности «день—ночь», получающиеся из наблюдений днем осенью и ночью весной.

5) Наименьшими оказываются разности для звезд, наблюдаемых днем весной и ночью осенью.

6) Принятие квадратных членов в рефракцию создало бы сближение значений рефракционной постоянной астрономической с значениями этой постоянной, определяемыми методами физики.

7) Представляет высокий интерес и чтение, т. е. расшифровка, упомянутой таблицы на стр. 12—13 тома V.

При существовании смещений dz зенита, определяемых изменениями формы наружной поверхности земной атмосферы, все рефракции должны изменяться на величины, равные или пропорциональные производным от рефракций по зенитным расстояниям. Следовательно для вертикального круга при существовании смещений зенита должна служить формула

$$Z = z + \alpha \tan z + k \frac{d}{dz} (\alpha \tan z). \quad (20)$$

Коэффициент пропорциональности может быть определен только наблюдениями. Мы предполагаем его здесь прямо равным единице. Из (20) получаем

$$Z = z + \alpha \tan z \pm \alpha \sec^2 z dz \quad (21)$$

или, так как $\sec^2 z = 1 + \operatorname{tg}^2 z$, имеем

$$Z = z + \alpha \tan z \pm \alpha dz \pm \alpha \tan^2 z dz, \quad (22)$$

(знак $+$ для южных звезд и для северных под полюсом,

знак $-$ для звезд между зенитом и полюсом).

Так как в суточной солнечной волне, нами уже выявленной из наблюдений на пассажном инструменте в первом вертикале,

$$\alpha dz = 0.161 \cos(\sigma - 11^\circ 4') = a \cos(\sigma - \nu)$$

фаза $\nu = 11^\circ 4'$, то формула (22) дает разъяснение сразу трем первым вышеприведенным выводам Гюльдена. Из формулы (22) видим, что нарастание рефракций пропорционально их квадратам невозможно заметить по ходу зенитных расстояний тогда, когда зенитное расстояние $z < 45^\circ$, т. е. $\operatorname{tg} z < 1$, и нарастание становится очень заметным, когда $z > 50^\circ$, или $> 60^\circ$, когда $\operatorname{tg} z$ подходит к значениям 2 и большим.

§ 11. Совместное действие волн годовой и суточной. Чтобы понять, почему согласно выводу Гюльдена наибольшими оказываются разности день—ночь зенитных расстояний, получающиеся из наблюдений днем осенью и ночью весной, и почему оказываются наименьшими разности для звезд, наблюдаемых днем весной и ночью осенью, — необходимо обратиться к годовой волне в колебаниях широты.

Годовую волну в колебаниях широты в ее вероятнейшем выражении представляют так:

$$d\varphi = dz = b \cos(36^\circ t + 96^\circ), \quad (23)$$

где t —десятичные доли года, b —амплитуда.

Для 1890—1893 гг. и для 1908—1911 гг. мы опубликовали в 1932 г. специальное исследование (16) о размерах амплитуд волн годовой и $14\frac{1}{2}$ -месячной. Там мы представили список значений этих волн, как они получаются в Пулковке в разные годы из разных определений на двух разных инструментах, на пассажном в первом вертикале и на зенит-телескопе. Здесь для амплитуды годовой волны принимаем значение округленное: $b=0.1$. Из года в год это значение не постоянно, но значение $b=0.1$ недалеко от тех, которые обычно получаются, как вероятнейшие.

Вот годовая волна в значениях ординат через каждую десятую долю года:

Таблица 4

Части года	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
Ординаты	—0.010	—0.067	—0.098	—0.091	—0.050	+0.010	+0.067	+0.098	+0.091	+0.05*

Нетрудно построить и график волны, его легко представлять и мысленно.

Теперь переходим к объяснению явления, подмеченного Гюльденом в ходе разностей день—ночь. Звезды, от которых Солнце осенью отстоит на 180° , наблюдаются весной днем, а осенью ночью. Из табл. 4 или из графика годовой волны видим, что зенитные расстояния таких звезд весной получаются уменьшенными дважды, во-первых, действием суточной солнечной волны, как наблюдаемые днем, и во-вторых, действием годовой волны, как наблюдаемые весной. Осенью наблюдаемые ночью зенитные расстояния этих самых звезд получаются увеличенными дважды действием суточной солнечной волны и действием волны годовой, оттого разности зенитных расстояний день—ночь для этих звезд (южных или в нижней кульминации) оказываются наибольшими абсолютно по своему размеру. Приблизительно в максимуме:

$$\text{День—ночь} = \text{весна—осень} = (-2a - 2b) \operatorname{tg} z = -(2a + 2b) \operatorname{tg} z.$$

Это и есть выражение наибольшей разности день—ночь.

Для звезд, наблюдаемых ночью весной и днем осенью, зенитные расстояния увеличиваются действием суточной солнечной волны и уменьшаются действием годовой волны весной, осенью же все это происходит наоборот и разности день—ночь от этого получают значение наименьшее. Приблизительно в значении минимума:

$$\text{День—ночь} = \text{осень—весна} = (-2a + 2b) \operatorname{tg} z = -(2a - 2b) \operatorname{tg} z.$$

§ 12. П о я с н е н и е п р е д ы д у щ е г о. По громадному объему задачи, нами здесь разясняемой, понятно, что мы не имеем ни времени ни вычислительных сил для того, чтобы в многочисленных наблюдениях, накопившихся с 1840 г. на вертикальном круге, и даже хотя бы в наблюдениях только первоначальных, до 1870 г., количественно отделить эффекты суточной солнечной волны от наслоений, создавшихся из стремлений авторов во чтобы то ни стало устранить выступающие неувязки. В настоящем исследовании мы ставим целью только показать, что возникающие из суточной солнечной волны эффекты действительно существу-

ют, что они выявляются отчетливо, отчетливо соответственно фактам были подмечены Гюльденом и очень хорошо им сформулированы еще в 1873 г.

Не зная их причины, Гюльден пытался проявление этих эффектов устранить исправлениями зенитных расстояний в двух гипотезах: 1) он предположил, что температурный коэффициент рефракции есть величина непостоянная, переменная, которую нужно определять особо для каждого отрезка времени. Значения же, получающиеся в этих отрезках времени, оказались у него связанными периодической функцией вида

$$m = m_0 - g \sin(\alpha - A) = 0.0046253 - 0.0001012 \sin(\alpha - 6^\circ 31') \quad (24)$$

где m_0 —начальное значение коэффициента расширения воздуха, g и A —параметры синусоиды, α —прямое восхождение наблюдаемых звезд.

Не найдя сколько-нибудь реального истолкования своему выражению (24), Гюльден окончательно остановился на гипотезе второй, именно: ошибки показаний термометра пропорциональны отклонениям от суточного среднего температуры воздуха во время наблюдения.

Само собой понятно, что эта гипотеза, как имеющая в своей основе суточный период, некоторую долю неувязок в наблюдениях устранить могла, но всех неувязок она не устраняла; это мы показали выше. Фактически в природе явление происходит много сложнее; будем продолжать его постепенное выяснение.

§ 13. Неувязки в наблюдениях 1901—1902 гг. в Одессе. В XVI томе Пулковских Publications за 1908 г. опубликованы наблюдения 1901. 2—1902.3 гг. на вертикальном круге Б. П. Кудрявцева. Оказывается, что в 1908 г., через 50 почти лет после Гюльдена, Б. П. Кудрявцев при увязке своих наблюдаемых склонений на вертикальном круге в одну систему встретил те же трудности, что и Гюльден. Прогресса в овладении пониманием сил природы за половину столетия как будто бы не получилось. На стр. 15 текста Б. П. Кудрявцева читаем: «Подтверждение своего предположения, что температурный коэффициент может быть рассматриваем не как постоянная величина, Гюльден нашел еще и в наблюдениях Бесселя. Далее Нюрен при обработке пулковского каталога 1885 г. нашел, что поправка к температурному коэффициенту рефракции, выведенная им из всех наблюдений, к отдельным звездным группам не подходит.

Явлением такого же рода представляется и периодичность в разностях зенитных расстояний, полученных в Одессе в двух положениях объектива. Предварительные исследования показали, что эту периодичность нельзя объяснить простыми поправками температурного коэффициента рефракции.

Чтобы получить однообразно точные результаты, мы также не могли по приему Гюльдена коэффициент расширения воздуха определять отдельно для коротких промежутков времени, если только внутри их имели место достаточно большие температурные разности. К тому же ведь деление всего промежутка времени на отрезки было бы совершенно произвольным. Но еще труднее было бы подыскать функцию, которая связала бы между собою различные значения температурного коэффициента, определенные таким путем.

Если же, с другой стороны, несмотря на выступающую периодичность зенитных расстояний мы станем температурный коэффициент рассматривать для всего ряда наблюдений постоянным, то мы должны подобрать выражения закономерности так, чтобы определить его (температурный коэффициент) независимо от периодических колебаний рефракции, указывающих больше всего на период суток и период года».

§ 14. Периодичности суточная и годовая в рефракции по наблюдениям на вертикальном круге в Одессе. Далее Б. П. Кудрявцев составляет и решает свою основную систему уравнений. «Большая часть этих перемен рефракции имеет период истинных солнечных суток и может быть представлена формулой:

$$\frac{r'}{r} = 1 + S \sin T_{\odot} + C \cos T_{\odot}, \quad (25)$$

где r — табличное значение рефракции, r' — рефракция во время наблюдения, T_{\odot} — часовой угол Солнца во время наблюдения, S и C — коэффициенты.

Мы могли бы эти величины определить из наблюдений в предположении, что S и C постоянны, но тогда, значит, было бы сделано предположение, что суточный период рефракции в течение года не испытывает никакого изменения, а это действительности не соответствует, так как известно, что летом рефракционные условия дневных и вечерних наблюдений сильно отличаются от условий наблюдений ночных, между тем как зимою эта разница сильно выравнивается.

Чтобы принять во внимание такое годовое изменение суточного хода рефракции, мы не должны рассматривать S и C как величины постоянные, но как некоторые функции прямого восхождения Солнца.

Проще всего эту зависимость можно выразить формулами

$$\begin{aligned} S &= b + s \sin \alpha_{\odot} + c \cos \alpha_{\odot}, \\ C &= b_1 + s_1 \sin \alpha_{\odot} + c_1 \cos \alpha_{\odot}. \end{aligned} \quad (26)$$

Заметим, что здесь цитируемый автор ошибается, для представления наблюдений он избрал путь не простейший из возможных, а весьма сложный. Но мы здесь не имеем возможности переделывать его работу; следуем за ним далее. Из (25) и (26) после преобразований Б. П. Кудрявцев получил:

$$\frac{r'}{r} = 1 + \frac{b \sin T_{\odot} + \frac{s_1 - c}{2} \sin(2\alpha_{\odot} - \alpha) + \frac{s_1 + c}{2} \sin \alpha}{b_1 \cos T_{\odot} + \frac{s + c_1}{2} \cos(2\alpha_{\odot} - \alpha) - \frac{s - c_1}{2} \cos \alpha} \quad (27)$$

или

$$\frac{r'}{r} = 1 + \frac{b \sin T_{\odot} + \sigma \sin(2\alpha_{\odot} - \alpha) + n \sin \alpha}{b_1 \cos T_{\odot} + \gamma \cos(2\alpha_{\odot} - \alpha) - m \cos \alpha}. \quad (28)$$

Присоединив это выражение рефракции к наблюдаемым зенитным расстояниям и введя еще неизвестные коэффициенты ξ гнущая трубы и температурный коэффициент u рефракции, Б. П. Кудрявцев составил разности между арифметическими средними из полученных зенитных расстояний, полученных отдельно в положении объектива I и в положении II для каждой из 283 звезд, отобранных так, чтобы у всех зенитное расстояние было не меньше 60° . Из этих звезд 30 околополярных, остальные южные, все наблюдались по 4 раза в каждом положении объектива. При составлении уравнений оба третьих периодических члена в (26) с m и n выпали, так как в разности для одной и той же звезды α одинаково.

Решение уравнений Б. П. Кудрявцев выполнил в трех предположениях: 1) с 6 неизвестными, допуская существование и суточного и годового периодов рефракции, 2) с 4 неизвестными, полагая $\sigma = 0$ и $\gamma = 0$, и 3) с 2 неизвестными ξ и u , т. е. в предположении, что периодов суточного и годового в рефракции не существует.

Получились такие суммы квадратов и средние ошибки одного уравнения:

В решении	3	$[vv] = 24.34$	$\mu = +0.60$
»	»	2	$= 12.95$
»	»	1	$= 11.07$
			$= \pm 0.44$
			$= \pm 0.41$

Это дало Б. П. Кудрявцеву основание решение 3 совершенно отбросить, как плохо представляющее наблюдения, и признать решения 2 и 1 равноценными.

После того Б. П. Кудрявцев свое выражение (27) рефракции приплюснул к 48 околополярным звездам, ближайшим к полюсу, наблюдаемым каждая по 12 раз и остальные по 8 раз. Наблюдаемые в верхней и нижней кульминации эти звезды дали разности склонений δ нижн. к. — δ верхн. к. Получилось 48 уравнений с 4 неизвестными: $\Delta\varphi$ — поправка широты, $\Delta\tau$ — поправка коэффициента рефракции m и n . Решение уравнений, выполненное в гипотезе 2, дало значения коэффициентов m и n при $\sin \alpha$ и $\cos \alpha$. Приняв для b и b_1 в (28) значения, определенные из 283 низкорасположенных звезд в решении 2, а для m и n из околополярных. Б. П. Кудрявцев для выражения рефракции получил (см. там же стр. 40):

$$\frac{r'}{r} = 1 + \epsilon \cos(T - T_0) + \eta \cos(\alpha - A), \quad (29)$$

где

$$\begin{aligned} \epsilon &= 0.005216, & T &= 2^h 11^m, \\ \eta &= 0.003065, & A &= 22^h 26^m. \end{aligned} \quad (30)$$

Приняв для коэффициента рефракции значение 57.5, получившееся при этом же решении, мы из вывода (29) Б. П. Кудрявцева получаем окончательно такое выражение:

$$r' = 57.5 + 0.300 \cos(T - 2^h 11^m) + 0.176 \cos(\alpha - 22^h 26^m), \quad (31)$$

где T — часовые углы Солнца, α — прямое восхождение звезды.

§ 15. Суточная солнечная волна из наблюдений на вертикальном круге. Мы не идем за Б. П. Кудрявцевым в истолковании полученного им выражения (29). Стр. 40 и 41 тома XVI Пулковских Publications заняты этим истолкованием. Причину своего выражения (29) и внутренний его смысл Кудрявцев видит только в ходе температур воздуха. В этом своем убеждении он укрепляется тем доводом, что Гюльден при обработке наблюдений Петерса (1842—1849 гг.) в Пулкове пришел в 1866 г. будто бы к тому же самому заключению, и еще тем, что Гюльден указал на аналогичные результаты, получающиеся из кенигсбергских наблюдений Бесселя 1815—1844 гг.

И в истолковании своей формулы (29) и в отождествлении ее с выводом (24), выше нами приведенным, Гюльдена Б. П. Кудрявцев ошибся. Формула (24) Гюльдена не поддается никакому реальному истолкованию, это признал там же при ее выводе и сам Гюльден. Формула же (29) Б. П. Кудрявцева, или она же в нашем выражении (31), представляет явления совершенно реальные, те самые, что мы выявили на пассажном инструменте в первом вертикале.

Первый периодический член формулы есть выявившаяся из наблюдений на вертикальном круге через посредство учета рефракции суточная солнечная волна в колебаниях зенитных расстояний, волна, вызываемая переменами в сжатии эллипсоида наружной поверхности преломляющего слоя земной атмосферы. Чтобы от перемен рефракции перейти к переменам зенитных расстояний, следует изменить знак на обратный, т. е. изменить под косинусом фазу на 12 час.

Выполняя это, имеем из первого члена (29) или (31)

$$dz = 0.300 \cos(T_{\odot} - 14^h 2^m) \quad (32)$$

выражение, по фазе тождественное с нашим

$$dz = 0.033 \cos(T_{\odot} - 14^h 1^m), \quad (33)$$

получившимся у нас в 1913 г. из наших наблюдений 1908—1911 гг. в первом вертикале по методу составления средних в отдельных часовых углах. Оно аналогично с нашими выводами (1) и (3), приведенными в начале этой статьи.

Большая амплитуда $0^{\circ}30'$ возникла из множителей $\lg z$, вошедших в решение уравнений Б. П. Кудрявцева.

Звезды, служившие для этого решения, числом 283, все имеют зенитные расстояния больше 60° . Так как $\lg 65^{\circ} = 2.1$, то ясно, что и по фазе и по амплитуде выражение (33) тождественно с нашими (1) и (3).

§ 16. Годовая волна в колебаниях широты из наблюдений на вертикальном круге. Что касается второго периодического члена формулы Б. П. Кудрявцева, то он представляет выражение годовой волны в колебаниях широты с изменением знака на обратный. Изменяя под косинусом фазу на 12 час., мы имеем

$$0^{\circ}176 \cos(\alpha - 10^{\circ}26'') = 0^{\circ}176 \cos(\alpha - 18^{\circ}48' + 18^{\circ}48' - 10^{\circ}26''). \quad (34)$$

Под α Б. П. Кудрявцев в своей формуле разумеет прямое восхождение наблюдаемых звезд. Представляя мысленно процесс наблюдения звезд непрерывным, можно смены α рассматривать и как изменения прямого восхождения Солнца. Итак, заменяя α через α_{\odot} и полагая потом $\alpha_{\odot} - 18^{\circ}48' = t$, мы имеем

$$dz = 0^{\circ}176 \cos(t + 8^{\circ}22''). \quad (35)$$

Годовая же волна в колебаниях широты в ее вероятнейшем выражении имеет вид

$$d\varphi = b \cos(t + 96^{\circ}) = b \cos(t + 6^{\circ}24''), \quad (36)$$

t — считается от начала года, b , как мы уже сказали (см. § 11), не превосходит $0^{\circ}1$.

Откуда же возникло увеличение фазы на два часа в формуле Б. П. Кудрявцева? Оно возникло из того факта, что наблюдения для каталога всегда запаздывают в отношении полуночи, т. е. большее количество наблюдений приходится на время дополуночное, чем на послеполуночное. Ведь каталожный наблюдатель свою работу начинает чаще всего с вечера, а не после полуночи.

Для полной ясности нашего отождествления не следует упускать из виду, что второй периодический член в формуле Кудрявцева определен по 48 звездам околополярным, наблюдавшимся в верхней и в нижней кульминациях.

В целом, следовательно, вместо (31) имеем

$$\begin{aligned} \delta z &= 0^{\circ}140 \tan 65^{\circ} \cos(\sigma - 14^{\circ}2') \dots \text{суточная волна} \\ dz &= 0^{\circ}082 \tan 65^{\circ} \cos(r - 234^{\circ}5') \dots \text{годовая волна.} \end{aligned}$$

§ 17. Суточный и годовой периоды по исследованиям И. В. Бонсдорфа. В г. Одессе на том же вертикальном круге в 1908—1910 гг. производил наблюдения И. В. Бонсдорф. Его выводы и наблюдения опубликованы в XXIV томе Пулковских Publications. На стр. 70 и 71 текста Бонсдорф разбирает метод получения Кудрявцевым формулы (29) для рефракции с периодом суточным и годовым в зависимости от прямого восхождения наблюдавшихся звезд. Истолкование этой формулы не удалось и Бонсдорфу, как и Кудрявцеву. В обработке своих наблюдений Бонсдорф отказался от метода Кудрявцева, так как метод Кудрявцева «априори предполагает для изменений рефракции просто синусоиду» (стр. 71). Бонсдорф применил метод составления средних из зенитных расстояний для отдельных звезд, получения уклонений отдельных наблюдений от соответствующих значений средних и распределения этих уклонений по ночным, только по ночным, от 6 час. вечера до 6 час. утра, ча-

сам суток. На стр. 75—79 приведены результаты в числовых таблицах. Оказывается и у Бонсдорфа суточное колебание, вычисленное им «без синусоиды», имеет максимум тогда же, когда максимум выходит и по формуле Кудрявцева. «Рефракция в вечерние часы быстро убывает, приблизительно на 0.09 , чтобы после полуночи опять медленно возрастать. Изменяется ли рефракция в течение дня, из имеющегося материала заключить нельзя. Найденные числа синусоидой представляются не хорошо» (стр. 75).

Выявилось у Бонсдорфа и годовое колебание, но с максимумом для рефракции в конце августа (у Кудрявцева в начале ноября 0.85 , а у годовой волны колебания широт в 0.77 года в начале октября) и с минимумом в начале февраля (у Кудрявцева в начале мая, у годовой волны в 0.27 года, в начале апреля). «Рефракция от января до конца августа медленно возрастает, чтобы потом в сентябре, октябре и ноябре быстро убывать. Годовая амплитуда равна приблизительно 0.19 и значительно больше амплитуды изменения суточного (0.08)», (стр. 78).

Выводы Бонсдорфа с несомненностью указывают на существование и годового и суточного колебаний рефракции, но с много меньшей четкостью, чем у Кудрявцева, потому, что причину колебаний рефракции Бонсдорф априорно приписывал показаниям термометров. Свои зенитные расстояния в отношении поправок за рефракцию Бонсдорф вычислил отдельно по показаниям трех термометров: 1) внутреннего у инструмента в 40 см над трубкой уровня; 2) двух наружных термометров Асмана в нескольких шагах к северу от наблюдательной будки; термометры эти служили и психрометром; 3) термографа, установленного на высоте 13 м над почвой в метеорологической будке. Получив сходные, но не тождественные ходы суточный и годовой в зенитных расстояниях так вычисленных, Бонсдорф заключил, что «суточный период при употреблении асмановского термометра снижается почти на половину и исчезает полностью при термометре (при термографе?) высотном. Совсем иное оказывается с периодом годовым... Годовой период остается для всех трех термометров почти одинаковым. Амплитуда колебания при термометре (при термографе?) на высоте оказывается даже немного большей, чем при других. Маленький суточный период, напротив, кажется, возникает из отклонений показаний термометров от температуры воздуха» (стр. 79). Дальнейшей обработки материала, проведенной сообразно с этими термометрическими выводами, нам нет мотивов здесь касаться. Отметим только, что и на пассажном инструменте и на зенит-телескопе нет никаких данных, которые что-либо привносили в результат зенитных расстояний от термометров, а периоды суточный и годовой тем не менее из наблюдений выделяются. Выделяются эти периоды, как мы видели, и из наблюдений, сопровождающихся показаниями термометров, на вертикальном круге у Гюльдена из наблюдений Петерса, у Кудрявцева при надлежащей постановке их обработки.

§ 18. Наибольшая амплитуда колебаний. Согласно нашей теории, если только существует преломляющий атмосферный эллипсоид с определенным сжатием, немного большим чем $1/300$, то все перемены его внешней поверхности должны получать наибольшее отражение в зенитных расстояниях, наблюдаемых под широтой около 45° . Это мы показали в нашем исследовании 1917 г. в § 8 и там же указали на факт, это подтверждающий. В XXIV томе Пулковских Publications опубликован

вывод колебаний широты из наблюдений 1908—1910 гг. И. В. Бонсдорфа в Одессе и его же сравнение этих колебаний с колебаниями широты в Пулкове.

На диаграмме, приложенной к тому, ясно видим большую амплитуду у кривой, полученной в Одессе, и меньшую у кривой, полученной в Пулкове.

§ 19. Определения склонения одних и тех же звезд в северном и в южном полушариях. Если принять гипотезу атмосферного эллипсоида и реально выделенную нами суточную солнечную волну, возникающую из перемен сжатия этого эллипсоида, то на вертикальном круге зенитные расстояния, наблюдаемые около полуночи, да и вообще ночью на юге должны получаться от действия суточной солнечной волны слишком большими, увеличенными прибавкой к зенитным расстояниям

$$\frac{d}{dz}(\alpha \operatorname{tg} z) dz = \alpha \sec^2 z dz = \alpha dz + \alpha' \operatorname{tg}^2 z dz. \quad (37)$$

О квадрате $\operatorname{tg}^2 z$ сказано выше в § 10.

Так как наши наблюдения на пассажном инструменте дают около полуночи

$$\alpha dz = 0.16, \quad (38)$$

то при $\sec 65^\circ = 2.37$ звезды в зенитных расстояниях $60-70^\circ$, т. е. звезды южного полушария, должны казаться по определениям в Пулкове расположенными слишком к югу.

Эти самые звезды, определяемые в южном полушарии, по тем же самым причинам вследствие действия суточной солнечной волны должны казаться слишком северными. Следовательно разность определенных склонений звезд должна получаться

$$\text{Пулково—южное полушарие} < 0,$$

т. е. отрицательной.

Но вот в XXXV томе пулковских Трудов 1930 г. на стр. 88 мы находим в тексте Н. И. Днепровского сопоставление склонений каталогов—Пулковских 1915 и 1925 гг., с одной стороны, и каталога южного полушария Мыса Доброй Надежды, с другой, в средних выводах по одинаковым звездам.

$$\begin{aligned} \text{Пулково}_{25} - \text{Кап}_{25} &= +0.32 \pm 0.02 \text{ из } 162 \text{ звезд,} \\ \text{Пулково}_{15} - \text{Кап}_{25} &= +0.34 \pm 0.02 \text{ из } 125 \quad \text{»} \end{aligned} \quad (39)$$

Возможность опечатки или ошибки в знаке устраняется следующим пояснением там же: «Наверное, интересно отметить, что, если мы предположим положения Кап отягченными только случайными ошибками, то склонения пулковские оказываются слишком большими, противоположно господствующему мнению, что в соседстве с экватором склонения инструмента Эртеля получаются слишком южными».

Конечно, это интересно, но не удивительно, потому что все такие возможности разъяснены Гюльденом еще в 1873 г. в V томе *Observations de Poulkovo* на стр. 31.

«По всей видимости теперь окончательно установленные склонения звезд, кульминирующих в больших зенитных расстояниях на юге, оказываются слишком южными, и если бы мы вычисление их выполнили с большей рефракцией, то они были бы еще более южными. Путем частых наблюдений звезд, определяемых также и на обсерваториях южного полушария, можно будет определить действительную ошибку системы склонений в этой области».

§ 20. Пулковский каталог 1925.0 г. Итак, в 1873 г. разъяснено, что показанные в (39) разности могут быть и большими и меньшими смотря по тому, какое значение принято для коэффициента рефракции не только в Пулкове, но и на Капе (Мыс Доброй Надежды). Но здесь, в вопросе о разностях (39), самым важным является не значение коэффициента рефракции, а то обстоятельство, что зенитные расстояния, служившие для каталога 1925.0 г., исправлены были в самом начале их обработки в рефракциях за суточный и годовой периоды по таблицам, привнесенным из Линденберга не из эмпирикоастрономических показаний, а из метеорологических. Другими словами, этим исправлением сделано встречно в неизвестном и произвольном и во всяком случае не в малом размере то, чего приблизительно как-раз требует выявленная нами суточная солнечная волна.

Что размер привнесенных в каталог Пулково 1925.0 г. поправок не мал, достаточно взглянуть в таблицу X, напечатанную в пулковском издании таблиц рефракции 1930 г. (17). Напр. для 7 час. звездного времени—это полночь в январе и полдень в июле—размах колебания достигает $0^{\circ}32'$ в зенитном расстоянии 45° и следовательно не меньше $0^{\circ}64'$ в зенитном расстоянии 65° . Что степень правдоподобия этих поправок нам неизвестна, доказывает добавочный листок издания 1931 г., приложенный к тем же пулковским таблицам. Размер колебания тех же самых поправок на добавочном листке по крайней мере раза в 4 меньше, чем в издании 1930 г., и фазы их, т. е. распределение колебаний во времени, не тождественны с прежними. Для 7 час. звездного времени в новой таблице размах колебания уже только $0^{\circ}073$, т. е. в $0.32 : 0.073 = 4.37$ раза меньше.

Нам кажется, что такое «исправление» наблюдений в самой первоначальной стадии их обработки делает выводы из них уже не показанными пулковского вертикального круга, а показанными чем-то произвольно иного, сочиненного. На стр. 7 тома XXXV приведена специальная табличка введенных в этот каталог негодных поправок. В феврале напр. в полночь вводилась поправка— $0^{\circ}.21$, а в июле $0^{\circ}.00$ с умножением, конечно, на $\tan z$. Ясно, что и места звезд каталога и разности (39), в нем показанные, не реальны.

§ 21. Заключение. Проявления суточной солнечной волны на вертикальном круге мы показали в виде главным образом общих выводов, а на зенит-телескопе на частном случае в наблюдениях строго зенитной звезды δ Кассиопеи. Понятно, что таких эффектов по отдельным звездам, как в δ Кассиопеи, возможно выявить достаточное количество и в наблюдениях на вертикальном круге. Но мы для этого не располагаем ни временем ни вычислительной возможностью. Пулковская обсерватория сделала все возможное, чтобы помешать нам в разработке вопроса о кратковременных колебаниях широты места. В 1911 г. наши наблюдения были вынужденно прекращены распоряжением директора обсерватории, в 1914 г. для нас была затруднена возможность опубликований, после 1920 г. мы целыми годами были весьма стеснены в вычислительной помощи. Только со стороны академика А. А. Белопольского нашей работе было оказано полное доверие; во время кратковременного его управления Пулковской обсерваторией нам удалось в 1917 г. вновь начать прерванные наблюдения; они продолжаются и в настоящее время; тогда мы получили и вычислительную помощь, соответственную работе.

А между тем полная и возможно быстрая разработка вопроса о кратковременных колебаниях

широты имеет громадное значение и для астрономии, и для географии, и для геодезии, и для физики. Академия Наук СССР намечает организацию службы широты по 52° параллели. Мы полагаем, что эта организация не даст больше того, что уже получено службой широты на 39° параллели. Если новая организация будет располагать в своей программе тремя-четырьмя и даже только двумя, отстоящими одна от другой на 12 часов, строго зенитными звездами достаточной яркости, то ее выводы должны совпасть с тем, что уже получилось у нас в Пулкове на пассажном инструменте в первом вертикале. Наши выводы показывают, что службу широты следует организовать не по параллели, а по меридиану. Пулково, Николаев или Одесса и Мыс Доброй Надежды были бы вполне достаточными станциями для новых наблюдений. Главной же задачей такой службы широты следует поставить разработку уже имеющихся материалов. Мы думаем, что уже имеющиеся склонения звезд, наблюдаемых в южном и северном полушариях и вообще в обсерваториях под разными широтами, дадут выявление эффектов суточной солнечной волны и по ним определение формы и изменений атмосферного эллипсоида. Недостающее дополняют наблюдения на названных трех станциях.

Колебания широты, фундаментальные значения положений звезд и геофизические выводы должны быть освобождены от того, что в них привносятся переменаами формы земной атмосферы.

Согласно нашим выводам (1) и (3), выявленные нами смещения в южном полушарии проявляются точно так же, как в северном. Эффект их — разность день-ночь:

В северном полушарии	< 0	для зенитных расстояний и	> 0	для склонений
В южном	»	< 0	»	»
		»	»	»
		»	»	»
		»	»	»

Зенитные расстояния Солнца, измеряемые всегда в полдень, и в северном и в южном полушарии получаются слишком малыми. Они должны требовать поправку приблизительно $+0^{\circ}15 \operatorname{tg} z$, а склонения Солнца следовательно поправку $-0^{\circ}15 \tan z$ в северном и $+0^{\circ}15 \operatorname{tg} z$ в южном полушарии, чтобы быть в согласии со склонениями звезд, наблюдаемыми обычно ночью. Отсюда, мы видим, выступает новый интереснейший комплекс фактов, связанных с нашими выводами, требующий их скорейшей и полной разработки. «Выяснение систематических ошибок пулковского вертикального круга есть вопрос, глубоко задевающий всю мировую астрономию... Пулковские наблюдения лежат в основе принятых международных систем звездных склонений... Намечается временный перенос старого пулковского вертикального круга в южное полушарие и наблюдение старой пулковской программы с отнесением ее к южному полюсу мира... (18). Мы полагаем, что раньше всех этих дорого стоящих мероприятий следует принять во внимание наши здесь изложенные выводы, особенно то, что сообщено в §§ 1, 6, 16. Их количественное влияние отнюдь не мало.

Проявлениям суточной солнечной волны и вообще кратковременным колебаниям в зенитных расстояниях звезд полярных мы посвятим особое исследование. В полярных звездах явление происходит сложнее, чем в звездах южных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев, А. С. Суточная солнечная волна колебаний широты по наблюдениям В. Струве 1840—1842 гг. в Пулкове.
2. Васильев, А. С. Нереальная оценка точности нивелирований горизонтальной оси в пассажных инструментах, Изв. Акад. Наук, ОФМ, 1928 г., № № 2, 3, 4—5. Васильев, А. С., Условия надежного нивелирования горизонтальной оси в пассажных инструментах, Изв. Акад. Наук, ОФМ, 1928 г., № 4—5.
3. Васильев, А. С. Зенитные расстояния получаемые на Пулковском пассажном инструменте в первом вертикале, Изв. Акад. Наук. СССР, ОФМ, 1932 г., № 2.
3. Отчет Пулковской обсерватории за 1902—1904 гг., стр. 17.
4. Васильев, А. С. Влияние формы и приливов земной атмосферы на зенитные расстояния светил. Представлена к печати 24 мая 1917 г., напечатана в 1919 г. в Изв. Росс. Акад. Наук, стр. 175—206.
5. Васильев А. С., 70 лет истории пулковского пассажного инструмента в 1-м вертикале. Изв. Русск. Астр. о-ва, 1912 г.
6. Васильев А. С., Сравнение результатов наблюдений над широтой, произведенных в 1908—1911 гг. в Пулкове пассажным инструментом в 1-м вертикале параллельно с зенит-телескопом, Изв. Акад. Наук, № 16, стр. 1609, 1612, 1615, 1916 г.
7. Васильев А. С. и Васильева Н. И., Волны годовая и $14\frac{1}{2}$ -месячная в колебаниях широты Пулкова по результатам параллельных наблюдений и выводов, Изв. Акад. Наук СССР, № 9, стр. 1236—1253, 1932 г.
8. Semenov L., Die Beobachtungen von δ Cassiopeiae, Mitteilungen der Nikolai-Hauptsternwarte zu Pulkowo, T. III, 1910, № 32, S. 169 и Publications, v. XVIII, VI, p. 9.
9. Publications de l'Observatoire Nikolaï, v. XXVII, I, p. 103.
10. Publications de l'Observatoire Nikolaï, v. XVIII, VI, pp. 9—17. Mitteilungen der Nikolai-Hauptsternwarte zu Pulkowo, 1910, № 32, S. 173—176.
11. Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg, 1894, № 2.
12. Publications de l'Observatoire central à Paulkovo, Serie II, vol. XXXVI, p. 59.
13. Poulkovo Observatory Circular № 5, стр. 12—13.
14. Refractions Tables of Pulkovo Observatory, 3 ed., Moscow, 1930. При таблицах пояснительный текст Н. Днепровского.
15. Kostinsky S. Sur la Parallaxe de β Cassiopeiae, Bulletin de l'Acad. Imp. de Sciences de St.-Petersbourg, 1894, № 2.
16. Университеты и научные учреждения к XVII Съезду. Под ред. т. Кржижановского. М., 1934 г., стр. 192.

A. WASSILJEW. L'ONDE SOLAIRE DIURNE DANS LES DISTANCES ZÉNITHALES DES ASTRES

RÉSUMÉ

Nous avons réussi, en nous basant sur nos observations et sur celles de W. Struvé exécutées à l'observatoire de Paulkovo par l'instrument des passages, établi dans le premier vertical, à mettre en évidence avec une netteté absolue l'onde solaire diurne dans les distances zénithales ou dans les valeurs de la latitude instantanée fournies par l'instrument. La cause de cette onde réside-t-elle dans l'instrument?

Dans un exposé spécial nous montrons par le menu que l'onde solaire diurne se manifeste également avec une netteté complète dans les distances zénithales observées directement à la lunette zénithale, c.-à-d. au zénith même et dans celles observées au cercle vertical. Nous signalons l'intérêt tout particulier que présente la coïncidence de nos résultats avec les recherches et les conclusions de Gylden publiées en 1873 et basées sur les observations de Peters datant de 1840—1849.

Nous faisons voir que la formule périodique de la réfraction obtenue par B. Kudrjavcev d'après ses propres déterminations de distances zénithales faites en 1901—1902 à Odessa, restée inexpiquée pour lui aussi bien que pour tous les autres astronomes, ne représente pas autre chose qu'un ré-

sultat de l'influence combinée exercée sur la réfraction par l'onde solaire diurne par nous mise en relief plus l'onde annuelle se produisant dans les oscillations de la latitude. Voici la formule de la réfraction observée par B. Kudrjavcev au cercle vertical à Odessa, exprimée dans notre interprétation

$$r' = 57''.5 + 0''.300 \cos(T - 14^h.2) + 0''.176 \cos(t + 8^h.3) \\ \text{pour } z > 60-70^\circ.$$

Le premier nombre périodique de la formule représente l'onde solaire diurne, le second—l'onde annuelle.

Puisque $\operatorname{tg} 65^\circ = 2.1$, il est évident que pour la phase aussi bien que pour l'amplitude l'expression de B. Kudrjavcev est identique avec les nôtres, obtenues d'observations à l'instrument des passages en première verticale, à savoir:

$$\Delta\varphi = 0''.134 \cos(T - 12^h.7), \\ \pm 28 \qquad \qquad \qquad \pm 8$$

de 157 observations de W. Struvé en 1840—1842 et

$$\Delta\varphi = 0''.161 \cos(T - 11^h.6), \\ \pm 23 \qquad \qquad \qquad \pm 6$$

de 371 équations-différences, établies d'après nos observations de β Cassiopée et de ϵ Dracon se rapportant aux années 1918—1928.

De ces conclusions essentielles dérive toute une série de détails du même phénomène, détails de la plus grande portée, expliquant des énigmes restés inexplicables à ce jour dans les déterminations fondamentales de déclinaisons d'étoiles et du soleil. Ces énigmes ont été formulées dès 1873 par Gylden.

S'il a été déclaré dans un de nos aperçus historiques que «l'élucidation des erreurs systématiques du cercle vertical est une question présentant un profond intérêt pour l'astronomie mondiale», nous pouvons affirmer que les propriétés de l'onde solaire diurne dans les distances zénithales des astres, telles que nous les établissons, sont de nature à expliquer en totalité ces erreurs systématiques du cercle vertical.

Observatoire de Poulkovo.

ТАБЛИЦА ЧИСТО ВЕЩЕСТВЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ 4-ГО ПОРЯДКА**Б. ДЕЛОНЕ, И. СОМИНСКОГО и К. БИЛЛЕВИЧА****ПРЕДИСЛОВИЕ**

Несколько лет тому назад на одном семинаре в Ленинградском Университете я поставил задачу обобщить теорему Eisenstein'a о целочисленных квадратичных двойничных формах, которые являются ковариантами целочисленных кубических двойничных форм. Для этого я предложил геометризировать саму теорему Eisenstein'a, воспользовавшись теорией побочных решеток Klein'a. Последнее сделал в своей прекрасной работе О. К. Житомирский, соединив теорию Klein'a с моей теорией 1926 г., геометризирующей и связывающей классы кубических двойничных форм с кубическими кольцами. Затем, на основании предложенной мною схемы, теорема Eisenstein'a была обобщена Д. К. Фаддеевым на области 4-го порядка. Сейчас Д. К. Фаддеев разрабатывает новую замечательную идею гиперкомплексных резольвент, которая позволяет ему обобщать теорему Eisenstein'a на области с более общими группами. Таким образом получается цикл работ, обещающих повидимому иметь некоторое значение. Все эти работы можно считать относящимися к геометрии теории Galois. В ближайшее время я надеюсь также начать публикацию ряда работ, относящихся к этой теории.

Одной из непосредственных целей работ этого направления является классификация областей данного порядка с данной группой. Надо однако заметить, что, как это вытекает из исследований Д. К. Фаддеева, для практических целей теоремы эти мало пригодны; так например, для составления таблицы всех чисто вещественных областей 4-го порядка, подобной приложенной в конце настоящей статьи, пришлось бы иметь таблицу групп классов всех квадратичных областей с определителями до 100 000, что практически невозможно. Поэтому не надо пренебрегать тем непосредственным геометрическим способом, который я применил для классификации кубических областей в моей работе 1926 г. Целью настоящей статьи является дать таблицу всех чисто вещественных областей 4-го порядка, дискриминанты которых не превышают 8112. Таблица эта была вычислена этим прямым способом, для проверки независимо друг от друга, И. С. Соминским и К. К. Биллевишем. Желая быть полезным тем, кто пожелает заниматься этими вопросами, мы снабдили таблицу обширным введением, в котором подробно и весьма общедоступно излагаем соображения, на которых было основано ее вычисление. Это введение может одновременно

служить введением и к тем работам по геометрии теории Galois, о которых я говорю выше. Мы вводим в настоящей работе одно новое необходимое для нас понятие, а именно проектирование параллельно под области и связанное с ним обобщение безутиана.

Б. Делоне.

СОДЕРЖАНИЕ

Часть I. Некоторые геометрические замечания об алгебраических областях n -го порядка.

1. О геометрической интерпретации алгебраических областей.
2. Теорема Эрмита.
3. О подобластях алгебраической области.
4. Проектирование параллельно подобласти m -го порядка.
5. Сетки в $n-m$ -мерной «плоскости» P .
6. Безутианы, соответствующие подобластям.

Часть II. Нахождение всех чисто вещественных областей 4-го порядка с дискриминантами $\leq L$.

7. Поверхности коэффициентов m, n, p, q .
8. Сетка W и ее структура.
9. Сетки W_0, W_1 и W_2 .
10. Шары (m, n) и их расчертка.
11. Ограничения коэффициентов n, p, q .
12. О подобластях областей 4-го порядка.
13. Ограничение квадратичных подобластей, дающих при проектировании параллельно рациональному направлению точки внутри шара g .
14. Проектирование параллельно квадратичной подобласти.
15. Вычисление базиса области 4-го порядка.
16. Выражение безутиана области через коэффициенты уравнения, определяющего область 4-го порядка.
17. Таблица действий для получения всех областей 4-го порядка с дискриминантами $\leq L$.
18. Решение задачи, обратной задаче Чирнгаузена, для двух базисов чисто вещественных областей 4-го порядка при помощи приведения положительной тройничной квадратичной формы.
19. О группах Галуа уравнений 4-го порядка.

ЧАСТЬ I

НЕКОТОРЫЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ ЗАМЕЧАНИЯ ОБ АЛГЕБРАИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ n -го ПОРЯДКА

1. О геометрической интерпретации алгебраических областей. Напомним сначала некоторые общеизвестные факты, причем для простоты ограничимся случаем чисто вещественных областей, т. е. когда как сама область, так и ее сопряженные вещественны.

Пусть x_1, x_2, \dots, x_n — прямоугольные координаты в n -мерном евклидовом пространстве. Будем сопоставлять всякому уравнению n -ой степени, все корни которого вещественны, точку, координатами которой являются его корни. (В таком случае в виду произвольности нумерации корней уравнению сопоставится собственно n' точек). Если коэффициенты рассмат-

риваемого уравнения рациональные (старший коэффициент мы будем предполагать=1), то точка, ему соответствующая, будет называться алгебраической и, если это уравнение в рациональной области неприводимо, то—примитивной алгебраической точкой n -ой степени.

Пусть задано какое-нибудь такое неприводимое уравнение и выбрана определенная нумерация его корней, тогда ему соответствует одна вполне определенная точка. Рассмотрим все уравнения, получаемые из него преобразованием Чирнгаузена с рациональными коэффициентами, т. е. все другие уравнения, соответствующие другим числам той же алгебраической области (и ее сопряженных), и будем «соответственно» нумеровать их корни. Тогда каждому из этих уравнений будет соответствовать опять-таки одна вполне определенная точка, являющаяся числом этой области. Точки данной области, как можно показать, будут плотно расположены во всем пространстве. Часть из них будет, подобно исходной точке, примитивными точками рассматриваемой области (или областей, если рассматривать все координаты каждой точки), а часть из них будет соответствовать приводимым уравнениям, получаемым преобразованием Чирнгаузена из исходного. Заметим, между прочим, что, как известно, если после преобразования Чирнгаузена неприводимого уравнения, получается приводимое, то оно будет степенью некоторого неприводимого уравнения низшей степени, т. е. все корни его будут кратными и все одинаковой кратности.

В частности при некоторых рациональных функциях преобразования φ будут получаться уравнения, разлагающиеся на линейные рациональные множители, т. е. такие, все корни которых рациональные, и в силу только что сказанного—одинаковые. Этим уравнениям будут соответствовать рациональные точки рассматриваемой области, которые в любой области, как известно, существуют. Отсюда видно, что рациональные точки лежат на прямой:

$$x_1 = x_2 = \dots = x_n,$$

которую мы далее будем называть «рациональной прямой».

Суммой, разностью, произведением и частным двух точек мы будем называть точку, координаты которой суть сумма, разность, произведение или частное соответственных координат данных точек. Сумма, разность, произведение и частное двух точек одной и той же области есть точка той же области.

Точку, которая отличается от нуля, но имеет хоть одну из своих координат, равную нулю, мы будем называть делителем нуля. Никакая точка области не есть делитель нуля, так как, если один из корней уравнения, получаемого из исходного неприводимого преобразованием Чирнгаузена, есть 0, то и все остальные в силу вышесделанного замечания тоже нули.

Все точки области, уравнения которых (неприводимые или приводимые) имеют все коэффициенты целые рациональные, а старший коэффициент—равный единице, называются целыми точками области. Сумма, разность и произведение двух целых точек области являются, как известно, опять-таки целыми точками той же области. Целые рациональные точки области, к которым принадлежит в частности точка 0, лежат на рациональной прямой на расстоянии $\sqrt[n]{n}$ друг от друга.

Существует следующая совершенно общая геометрическая теорема:

Если в n -мерном евклидовом пространстве система точек: 1) n -мерна, 2) такая, что хоть вокруг одной из ее точек существует шар некоторого заданного неравного нулю радиуса r , внутри которого нет других точек этой системы (дискретность), и 3) такая, что если A, B, C суть три разные

или одинаковые ее точки и из точки C провести отрезок CD , равный и параллельный AB , то точка D будет также точкой рассматриваемой системы (параллельная переносность), то система эта есть n -мерная параллелепипедальная система точек, т. е. существует такой n -мерный n -векторник (т. е. n векторов, исходящих из одной точки и лежащих n -мерно), что эта система есть не что иное, как совокупность всех точек, имеющих целые рациональные координаты по отношению к этому n -векторнику.

Этот n -векторник называется основным n -сторонником или базисом рассматриваемой параллелепипедальной системы.

Совокупность всех целых точек некоторой чисто вещественной области n -го порядка обладает всеми этими тремя свойствами.

Первое имеет место потому, что если ρ исходная неприводимая точка, из которой была образована область, то точки $0, 1, \rho, \rho^2, \dots, \rho^{n-1}$ лежат n -мерно, так как объем параллелепипеда, построенного на векторах $\vec{01}, \vec{0\rho}, \dots, \vec{0\rho^{n-1}}$, равен

$$\begin{vmatrix} 1 & \rho_1 \rho_1^2 & \dots & \rho_1^{n-1} \\ 1 & \rho_2 \rho_2^2 & \dots & \rho_2^{n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \rho_n \rho_n^2 & \dots & \rho_n^{n-1} \end{vmatrix}$$

а этот определитель (корень квадратный из дискриминанта числа ρ) по Вандермонду разлагается на множители $(\rho_2 - \rho_1)(\rho_3 - \rho_2)(\rho_3 - \rho_1) \dots (\rho_n - \rho_{n-1})(\rho_n - \rho_{n-2}) \dots (\rho_n - \rho_1)$, из которых ни один не равен нулю, так как неприводимое уравнение не имеет кратных корней.

Второе—потому, что к точке 0 ни одна вообще чисто вещественная целая алгебраическая точка n -го порядка (хотя бы и какой-либо другой области) не лежит ближе, как на расстоянии \sqrt{n} .

Действительно, норма точки, т. е. произведение ее координат, есть постоянный член уравнения. Он не может быть равен нулю, так как иначе точка была бы делителем нуля, и следовательно как целое рациональное число по абсолютной величине не меньше 1. Но даже ближайшая к началу точка $(1, 1, \dots, 1)$ поверхности $x_1 x_2 \dots x_n = \pm 1$ лежит на расстоянии \sqrt{n} от начала.

Третье—потому, что оно просто равносильно тому, что при сложении двух точек складываются их соответствующие координаты. Мы видим таким образом, что совокупность всех целых чисел алгебраической области представляет собой n -мерную параллелепипедальную систему.

Квадрат объема V основного параллелепипеда этой системы (которым может быть не параллелепипед $0, 1, \rho, \rho^2, \dots, \rho^{n-1}$, а гораздо меньший) называется дискриминантом области и как целая симметрическая функция сопряженных целых чисел области есть (в данном случае положительное) целое рациональное число.

2. Теорема Эрмита; число различных областей n -го порядка с данным дискриминантом ограничено. Будем называть координатным параллелепипедом точки прямоугольный параллелепипед, имеющий центр в начале, грани которого параллельны координатным плоскостям и одна из вершин которого есть заданная точка. Рассмотрим все области с заданным объемом V

основного параллелепипеда системы их целых точек. Построим вокруг начала координатный параллелепипед точки (эта точка не принадлежит к нашим алгебраическим областям)

$$x_1 = V_1; \quad x_2 = x_3 = \dots x_n = 1,$$

где V_1 хоть немного больше V .

Пусть ε — параллелепипедальная система целых точек одной из рассматриваемых областей; тогда, если мы построим вокруг каждой из ее точек, как центра, параллелепипед, подобный и параллельный сейчас указанному, но вдвое меньших линейных размеров, то параллелепипеды эти будут входить друг в друга, так как объем каждого из них больше объема V основного параллелепипеда системы ε и следовательно рассматриваемый координатный параллелепипед точки $V_1, 1, 1, \dots, 1$ будет за-

включать внутри себя кроме точки 0 еще по крайней мере одну точку ω системы ϵ (и ей симметричную по отношению к началу). Точка эта будет иметь свои координаты $\omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n$ по абсолютной величине меньше 1, так как она лежит внутри этого параллелепипеда, а следовательно первая ее координата ω_1 по абсолютной величине больше 1, так как иначе точка эта, отличающаяся от начала, одновременно лежала бы «внутри» поверхности $x_1 x_2 \dots x_n = +1$ и следовательно не могла бы быть целой.

Точка ω следовательно примитивная точка системы ϵ , так как координаты всякой не примитивной точки, как мы упоминали, распределяются на комплексы по одинаковому числу координат в каждом, координаты каждого из которых одинаковы.

Итак, каждая из наших областей имеет примитивного представителя внутри координатного параллелепипеда точки $U, 1, 1, \dots, 1$. Но две различные области не могут иметь общего примитивного элемента и следовательно число различных областей с рассматриваемым дискриминантом не больше, чем число целых точек внутри этого параллелепипеда. Число же этих целых точек ограничено, так как система W всех вообще целых точек всех возможных областей дискретна, так как она представляет собой точки пересечения дискретных семейств поверхностей

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + \dots + x_n &= -a_1 \\ x_1x_2 + x_1x_3 + \dots + x_{n-1}x_n &= a_2 \\ &\vdots \\ x_1x_2x_3 \dots x_n &= (-1)^n a_n, \end{aligned}$$

соответствующих целым рациональным коэффициентам a_1, a_2, \dots, a_n тех уравнений, которым они удовлетворяют.

3. О подобластях алгебраической области. Пусть $n = m\mu$, где m и μ целые рациональные множители ($\mu > 1$). Разобьем все n координат $x_1 x_2 \dots x_n$ любым образом на m комплексов по μ координат в каждом и приравняем между собой координаты каждого комплекса. Тогда получится система уравнений вида

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= x_2 = \dots = x_{\mu} \\ x_{\mu+1} &= x_{\mu+2} = \dots = x_{2\mu} \\ . &. \\ . &. \\ x_{(m-1)\mu+1} &= x_{(m-1)\mu+2} = \dots = x_{m\mu} \end{aligned} \right\} m,$$

которая будет определять собой в нашем n -мерном пространстве некоторую m -мерную «плоскость».

Будем называть всякую такую «плоскость» «биссектрисой» наших координатных осей; в частности и рациональная прямая (для нее $m=1$; $\mu=n$) есть также одна из таких «биссектрис».

Если n —простое число, то координаты наши не имеют никаких «биссектрис», кроме рациональной прямой.

Если же n —не простое число, то «биссектрисы», отличающиеся от рациональной прямой, имеются, но их во всяком случае ограниченное и весьма небольшое число. Совокупность всех этих «биссектрис» разного измерения мы будем называть «биссектрисной фигурой» наших координатных осей.

Рассмотрим некоторую подобласть m -го порядка рассматриваемой области n -го порядка, т. е. совокупность всех точек, координаты каждой из которых представляют собой одну и ту же рационально-численную функцию (для каждой точки свою) от соответствующих координат некоторой одной непримитивной точки m -го порядка нашей области n -го порядка. Напомним, что уравнение n -ой степени, получаемое по Чирнгаузену из исходного неприводимого уравнения нашей области n -го порядка, которому удовлетворяет рассматриваемая непримитивная точка, есть степень неприводимого уравнения m -го порядка. В силу этого m есть делитель n (пусть например $n=m\mu$), и эта точка лежит в некоторой вполне определенной m -мерной «биссектрисе». Но одна и та же рациональная функция от равных координат дает равные координаты, следовательно и все другие точки подобласти, образованной этой непримитивной точкой, лежат в той же «биссектрисе».

Разобьем все координаты n -мерного пространства на m комплексов по μ координат в каждом и сопоставим эти комплексы взаимно однозначно отдельным координатам m -мерного пространства.

Будем в каждой точке m -мерного пространства ставить в соответствие в n -мерном пространстве точку, все координаты которой, принадлежащие любому из рассматриваемых комплексов, равны между собой и равны той координате точки m -мерного пространства, которая соответствует этому комплексу; тогда всем точкам m -мерного пространства будут соответствовать все точки некоторой вполне определенной m -мерной «биссектрисы» n -мерного пространства, причем очевидно, что все расстояния между точками этой «биссектрисы» n -мерного пространства в $\sqrt{\mu}$ раз больше расстояний между соответствующими точками m -мерного пространства, т. е. что при таком преобразовании m -мерного пространства в эту «биссектрису» n -мерного пространства происходит гомететия его по отношению к началу с коэффициентом, равным $\sqrt{\mu}$.

Отсюда следует, что совокупность целых точек m -мерной подобласти n -мерной области представляет собой в n -мерном пространстве m -мерную параллелепипедальную систему, лежащую в m -мерной «биссектрисе», подобную той m -мерной параллелепипедальной системе, которая получается, если толковать эту подобласть m -го порядка в ее собственном m -мерном пространстве, но линейно в $\sqrt{\mu}$ раз больше.

Легко видеть, что в одной и той же m -мерной «биссектрисе» может лежать только одна m -мерная подобласть, так как, если целая точка нашей n -мерной области (т. е. целое число рассматриваемой области n -го порядка) лежит в этой «биссектрисе», то она должна лежать рационально по отношению к основному m -векторнику целых чисел подобласти, следовательно

принадлежать этой же подобласти (так как выражается линейно с рациональными коэффициентами через ее числа), потому, что если бы она лежала иррационально, то, комбинируя ее сложением и вычитанием с целыми точками подобласти, мы могли бы получить точки сколь угодно близкие друг к другу, а между тем все такие комбинации представляют собой целые точки нашей области n -го порядка, которые не могут лежать очень близко друг к другу.

Итак, мы видим, что, во-первых, порядки m подобластей суть делители порядка области, во-вторых, что совокупность всех тех точек n -го порядка, которые суть одновременно целые точки некоторой ее подобласти m -го порядка представляют собой m -мерную параллелепипедальную систему, лежащую в одной из m -мерных «биссектрис» осей рассматриваемой области n -го порядка, и, в-третьих, что в каждой «биссектрисе» m -го порядка может лежать максимум одна подобласть m -го порядка.

Отсюда между прочим видно, что число различных подобластей данной области n -го порядка во всяком случае не больше, чем число различных «биссектрис» ее осей.

Примеры показывают, что бывают такие области, все «биссектрисы» которых заняты подобластями, но бывают и такие области, некоторые из «биссектрис» которых (кроме рациональной прямой) — «пустые».

Как известно, существует следующая теорема: «Область n -го порядка Ω_n имеет подобласть m -го порядка Ω_m тогда и только тогда, когда всякое уравнение с корнями из Ω_n (и ее сопряженных), неприводимое в рациональной области, приводимо в Ω_m и распадается в ней на m множителей μ -ой степени ($\mu = \frac{n}{m}$) с коэффициентами из Ω_m и сопряженных с ней областей».

4. Проектирование параллельно подобласти.

Пусть

[illegible]

есть «биссектриса», в которой лежит некоторая подобласть Ω m -го порядка.
Плоскость

$$\left. \begin{array}{l} x_1 + x_2 + \dots + x_\mu = 0 \\ x_{\mu+1} + x_{\mu+2} + \dots + x_{2\mu} = 0 \\ \vdots \\ x_{(m-1)\mu+1} + x_{(m-1)\mu+2} + \dots + x_n = 0 \end{array} \right\} P \quad (2)$$

очевидно $n-m$ -го измерения и перпендикулярна к «плоскости» Q , так как произвольный вектор нашего n -мерного пространства, идущий из начала, лежащий в Q , имеет координаты a_1, a_2, \dots, a_n , удовлетворяющие (1), а произвольный такой вектор, лежащий в P , имеет координаты b_1, b_2, \dots, b_n , удовлетворяющие (2) и их скалярные произведения

$$a_1 b_1 + \dots + a_n b_n = a_1 (b_1 + b_2 + \dots + b_{\mu}) + a_{\mu+1} (b_{\mu+1} + \dots + b_{2\mu}) + \dots = 0.$$

Таким образом «плоскость» P есть в нашем n -мерном пространстве дополнительное к Q и ему ортогональное линейное пространство.

n — m -мерная «плоскость» P пересекается любой m -мерной «плоскостью», параллельной Q в одной точке. Если через любую точку ω n -мерного пространства, не лежащую в «плоскости» P , провести «плоскость» параллельно Q , то точка ω пересечения этой «плоскости» с «плоскостью» P называется ортогональной проекцией ее на «плоскость» P параллельно «плоскости» Q . Проектирующий луч в данном случае m -мерный.

В виду того что совокупность всех целых точек нашей n -мерной области есть n -мерная параллелепипедальная система, а проектирование ее на «плоскость» P m -мерными лучами параллельно «плоскости» Q проектирует все точки каждой ее решетки, параллельной Q , в одну точку, система, получаемая в проекции на «плоскость» P , будет тоже параллелепипедальной, но уже n — m -мерной. Эту систему мы будем называть проекцией системы целых чисел нашей n -мерной области Ω_n параллельно ее m -мерной подобласти Ω_m на ей ортогональное дополнительное пространство P .

Нетрудно видеть, что всякий основной параллелепипед проекции есть проекция на «плоскость» P какого-либо основного параллелепипеда системы E всех целых точек нашей n -мерной области. Если через \bar{V} обозначить объем основного параллелепипеда проекции, то, как легко показать, между объемом V основного параллелепипеда системы ϵ и \bar{V} существует следующее соотношение: $\bar{V} = \frac{V}{\rho}$, где ρ —объем основного параллелепипеда системы, лежащей в «плоскости» Q .

Пусть уравнение с коэффициентами из Ω_n , которому удовлетворяет примитивное число ω нашей области n -го порядка, есть

$$\omega^\mu + \alpha_1 \omega^{\mu-1} + \dots + \alpha_\mu = 0.$$

Вычитая из ω число $\frac{\alpha_1}{\mu}$, а следовательно образуя число с координатами

$$\left(\omega_1 - \frac{\alpha_1}{\mu}; \omega_2 - \frac{\alpha_1}{\mu}; \dots; \omega_\mu - \frac{\alpha_1}{\mu}; \omega_{\mu+1} - \frac{\alpha'_1}{\mu}; \dots; \right. \\ \left. \omega_{2\mu} - \frac{\alpha'_1}{\mu}; \dots; \omega_{(m-1)\mu+1} - \frac{\alpha_1^{(m-1)}}{\mu} \dots; \omega_n - \frac{\alpha_1^{(m-1)}}{\mu} \right),$$

мы получим число $\bar{\omega}$, удовлетворяющее уравнению

$$\bar{\omega}^\mu + 0 \cdot \bar{\omega}^{\mu-1} + \beta_2 \bar{\omega}^{\mu-2} + \dots + \beta_\mu = 0.$$

Это число лежит в «плоскости» P .

Таким образом самое произвольное целое число ω нашей области n -го порядка может быть путем перемещения на μ -ю часть некоторого целого вектора подобласти Ω_m перенесено на «плоскость» P .

При этом перенесении точек при помощи μ -частей целых векторов области Ω_m все μ -е кратные целых точек нашей n -мерной области придется переносить просто при помощи целых векторов области Ω_m и следовательно проекции ω всех μ -кратных целых чисел нашей области, лежащие на «плоскости» P , будут сами целыми числами нашей области. Таким образом мы видим, что в «плоскости» P наверное лежит n — m -мерная параллелепипедальная система целых чисел нашей n -мерной области, получаемых таким проектированием μ -кратных целых точек нашей области. Но эта система, вообще говоря, не исчерпывает всех целых точек нашей области, лежащих в «плоскости» P . Пусть параллелепипедальная система всех целых точек, лежащих в «плоскости» P , есть E_0 (что эта система параллелепипедальная, следует из того, что всегда система всех точек параллелепипедальной системы, лежащая в некотором ее линейном подпространстве, есть опять параллелепипедальная система). Тогда система E либо исчерпы-

точек Ω_m . Для того чтобы исследовать сетку (P_{02}) , надо разумно выбрать в «плоскости» P прямоугольные координаты $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{n-m}$.

6. Безутианы, соответствующие подобластям. Будем называть безутианом, соответствующим данной подобласти Ω_n , n -мерную положительную квадратичную форму, задающую ту решетку, которая получается, если проектировать все целые числа рассматриваемой области n -го порядка на «плоскость» P параллельно «биссектрисе» Q , в которой лежит рассматриваемая подобласть.

Квадрат длины вектора ρ в «плоскости» P , идущего от точки 0 к точке ω , есть $\rho^2 = r^2 - h^2$, где r — вектор, идущий от точки ω к точке $\bar{\omega}$, т. е. μ -я часть целого вектора подобласти Ω_n .

Мы видим следовательно, что ρ^2 равно целой симметрической функции

$$\text{целая симметрическая функция } \alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_{n-1} \text{ ;}$$

$$\text{от } \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_{n+\mu} \text{ ;}$$

Таким образом $\mu\rho^2$ — целое рациональное число, т. е. все значения рассматриваемой квадратичной формы, соответствующие целым рациональным значениям ее переменных, суть целые рациональные числа, если помножить эту форму на μ (а следовательно, если помножить на 2μ , то все ее коэффициенты будут целые рациональные, так как все ее значения при целых переменных будут целыми), а следовательно и все ее коэффициенты будут целыми рациональными, что ясно, если придавать переменным значения $1, 0, 0, \dots, 0; 0, 1, 0, 0, \dots, 0; \dots; 1, 1, 0, 0, \dots, 0; 1, 0, 1, 0, 0, \dots, 0; \dots; 0, 0, 0, \dots, 0, 1, 1$.

ЧАСТЬ II

НАХОЖДЕНИЕ ВСЕХ ЧИСТО ВЕЩЕСТВЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ 4-го ПОРЯДКА С ДИСКРИМИНАНТАМИ $< L$,

7. Поверхности коэффициентов m, n, p, q . Будем рассматривать уравнения 4-й степени вида

$$x^4 + mx^3 + nx^2 + px + q = 0, \quad (I)$$

все 4 корня которых суть вещественные числа.

Как известно, условиями вещественности корней таких уравнений являются следующие неравенства:

$$\begin{aligned} n - \frac{3}{8}m^2 < 0; \\ n^2 - m^2n + \frac{3}{16}m^4 + mp - 4q < 0; \end{aligned}$$

И дискриминант уравнения положителен, т. е.

$$27D = 4(n^2 - 3mp + 12q)^3 - (2n^3 - 72nq + 27m^2q - 9mnp + 27p^2)^2 > 0.$$

Если корни $\rho, \rho', \rho'', \rho'''$ каждого из таких уравнений условимся подобно тому как это было сделано в п. 1 принимать за прямоугольные координаты x, y, z, t точки, расположенной в четырехмерном пространстве, то в нем каждому такому уравнению будут соответствовать 24 точки. Все точки, соответствующие одинаковым значениям m , расположатся в «плоскостях»

$$x + y + z + t = -m; \quad (1)$$

точки, соответствующие одинаковым n, p, q , будут лежать соответственно на поверхностях:

$$xy + xz + xt + yz + yt + zt = n; \quad (2)$$

$$xyz + xyt + xzt + yzt = -p; \quad (3)$$

$$xyzt = q. \quad (4)$$

8. Сетка W и ее структура. Рассмотрим все те точки, которым соответствуют уравнения с целыми рациональными значениями коэффициентов m, n, p, q .

Совокупность таких точек обозначим W . Эта совокупность будет состоять из точек, которым соответствуют неприводимые уравнения 4-й степени, и из точек, соответствующих приводимым уравнениям.

Преобразованием $x = x_1 + k$, где k — целое рациональное число, уравнение вида (1), можно преобразовать в другое уравнение, у которого коэффициент m равен 0, либо 1, либо 2, либо 3.

Такое преобразование переносит точки, соответствующие уравнению, параллельно рациональному направлению на «плоскость»

$$x + y + z + t = -m \quad (m = 0, 1, 2, 3).$$

Обозначим через U_0, U_1, U_2, U_3 трехмерные сетки точек из W , лежащие в «плоскостях» $m = 0, 1, 2, 3$. Из сказанного выше следует, что сетка W состоит из периодически повторяющихся сеток, получающихся из U_0, U_1, U_2, U_3 путем параллельных переносов их на векторы 1, 2, 3.

Заметим, что сетка U_3 получается из системы U_{-1} , симметричной относительно 0 с системой U_1 , путем переноса ее на вектор $\vec{1}$.

9. Сетки W_0, W_1, W_2 . Спроектируем сетку W параллельно рациональной прямой на «плоскость» $m = 0$, ей перпендикулярную.

В силу только что сказанного для этого очевидно достаточно спроектировать сетки U_0, U_1, U_2, U_3 , причем проекция U_3 будет очевидно такая же, как и проекция U_{-1} . Сетка же U_{-1} состоит просто из чисел U_1 , взятых с обратным знаком, и следовательно во всем дальнейшем ее можно не рассматривать.

Таким образом в конечном итоге в проекции мы получим всего три сетки точек, эти сетки будем обозначать $\bar{W}_0, \bar{W}_1, \bar{W}_2$.

10. Шары (m, n) и их расчертка. Очевидно, что оси координат X, Y, Z, T при проектировании параллельно рациональному направлению на «плоскость» $m = 0$, вследствие симметрии этого направления с осями координат, дадут в проекции прямые $\bar{X}, \bar{Y}, \bar{Z}, \bar{T}$, лежащие в этой «плоскости», исходящие из начала и делающие одинаковые углы между собой. Отложим на этих прямых от начала координат равные отрезки, концы этих отрезков образуют правильный тетраэдр.

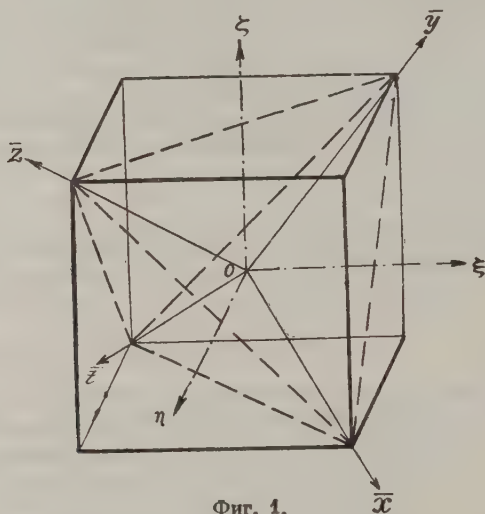
Построим куб, для которого вершины этого тетраэдра будут четырьмя из его вершин, и выберем в «плоскости» $m = 0$ прямые $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$, исходящие из начала координат и идущие параллельно ребрам этого куба, за оси координат.

Нетрудно показать, что между координатами x, y, z, t какой-либо точки в нашем четырехмерном пространстве и координатами $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ ее проекции на «плоскость» $m = 0$ существуют следующие соотношения:

$$\left. \begin{aligned} x + y + z + t &= -m; & x &= \frac{2\xi + 2\eta - 2\zeta - m}{4} \\ x + y - z - t &= 2\xi; & y &= \frac{2\xi - 2\eta + 2\zeta - m}{4} \\ x - y + z - t &= 2\eta; & z &= \frac{2\eta - 2\xi + 2\zeta - m}{4} \\ -x + y - z - t &= 2\zeta; & t &= \frac{-2\zeta - 2\xi - 2\eta - m}{4} \end{aligned} \right\}, \quad (\text{II})$$

если эта точка лежит на «плоскости» с данным m .

Если теперь в уравнениях (2), (3), (4) п. 7 заменить x, y, z, t их выражениями через ξ, η, ζ из (II), то мы получим уравнения проекций пересечения каждой из этих рассматриваемых поверхностей с «плоскостью» m .



Фиг. 1.

Уравнения проекций сечений, образуемых поверхностями (2) с «плоскостью» $x + y + z + t = -m$ будут иметь вид:

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \frac{3m^2}{4} - 2n. \quad (\alpha_1)$$

Получаются шары, делящиеся плоскостями, в которых расположены грани вышеупомянутого тетраэдра, на 14 сферических многоугольников, 8 из которых будут четырехугольными, а 6 треугольными (фиг. 2). Для проекций сечений поверхностей (3) с «плоскостью» m подобным же образом получаем

$$\xi\eta\zeta = -\frac{m^3 - 4mn}{8} - p. \quad (\alpha_2)$$

Это будут поверхности, пересекающие каждый из шаров

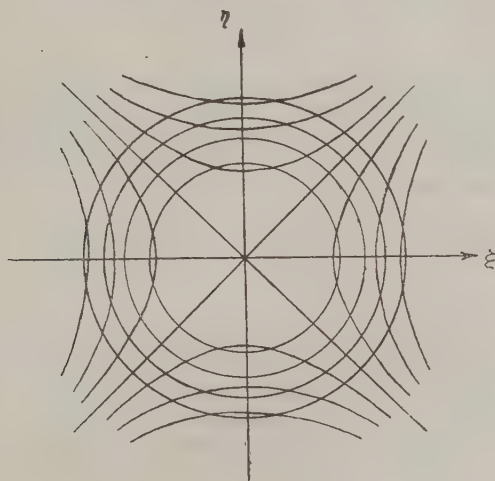
$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = \frac{3m^2}{4} - 2n$$

внутри каждого октанта, как указано на фиг. 2.

Наконец сечения поверхностей $q = x y z t$ с «плоскостью» m , как можно видеть непосредственно, дадут в проекции поверхности, пересекающие те же шары внутри каждого из вышеупомянутых сферических многоугольников, как указано на фиг. 2.

11. Ограничения коэффициентов n, p, q . Зададимся некоторым числом L и будем искать все чисто вещественные области Ω_4 4-го порядка, дискриминанты которых $\leq L$, т. е. геометрически говоря, у которых объемы основных параллелепипедов $V \leq L$.

Обозначим через \bar{w} сетку точек, лежащих в «плоскости» $m = 0$, и представляющую проекцию точек w параллельно рациональному направлению на «плоскость» $m = 0$; как мы видели, эта сетка w будет представлять собой просто совокупность сеток $\bar{w}_0, \bar{w}_1, \bar{w}_2, \bar{w}_3$, причем, в виду того что в каждой



Фиг. 2.

области вместо некоторой точки можно всегда рассматривать точку, ей обратную по знаку, можно сетку \bar{w}_3 в силу замечания в п. 9 вовсе не рассматривать.

В виду того что объем \bar{v} основного параллелепипеда той параллелепипедальной системы $\bar{\Omega}_4$, которая получается проектированием всех целых точек области Ω_4 параллельно рациональному направлению на «плоскость» m , равен $\frac{1}{2} V$, где V —объем основного параллелепипеда этой проектируемой системы, мы получаем, что $\bar{v} \leq \frac{1}{2} \sqrt{L}$ (см. п. 4). Нам необходимо уло-

жить в проекции хоть по одной целой точке из всех чисто вещественных областей четвертого порядка, дискриминанты которых меньше L .

Для этого опишем в «плоскости» $m=0$ из начала координат такой трехмерный шар, чтобы внутри его или на его поверхности оказалось по крайней мере по одной точке, являющейся проекцией целой нерациональной точки каждой из областей 4-го порядка с дискриминантом $< L$.

Для этого необходимо, чтобы радиус этого шара был не меньше наименьшего вектора $\bar{\Omega}_4$.

Таким образом вопрос сводится к нахождению maximum'a длины наименьшего вектора параллелепипедальной системы при заданном объеме \bar{V} ее основного параллелепипеда.

Из плотнейшего расположения одинаковых шаров по правильным тетраэдрам следует, что maximum длины такого вектора

$$e \leq \sqrt[6]{2\bar{V}^2}.$$

(См. мемуары Коркина и Золотарева или напр. Б. Н. Делоне «О плотнейшем параллелепипедальном расположении шариков в пространствах трех и четырех измерений». Труды физико-математического института им. Стеклова, том IV.)

В нашем случае $\bar{V} \leq \frac{V\bar{L}}{2}$, поэтому радиус такого шара равен

$$r = \sqrt[6]{\frac{L}{2}}.$$

Итак в каждой области, дискриминант которой $< L$, имеются точки, отличающиеся от рациональных, лежащие в «плоскостях» $m=0,1$ или 2 , и проекции которых параллельно рациональному направлению на «плоскость» $m=0$ попадают в шар такого радиуса; остается рассмотреть как ограничены коэффициенты n, p, q уравнений этих точек, и тогда можно будет выписать таблицу уравнений, являющихся представителями этих областей. Из формулы (α_1) мы непосредственно получаем ограничения для n

$$\left| \frac{3m^2}{4} - 2n \right| \leq \sqrt[3]{\frac{L}{2}} \quad (m=0,1,2).$$

Таким образом выделится ограниченное число шаров n для каждого из $m=0,1,2$, на которых надо искать интересующие нас точки, являющиеся представителями областей Ω_d с дискриминантами $< L$; теперь надо рассмотреть, какую сетку линий (расчертку) образуют поверхности p и q на каждом из этих шаров (m, n) чтобы найти ограничения для величины p в зависимости от каждого из этих m, n и затем для q в зависимости от каждых таких m, n, p .

Для ограничения p надо найти, какая последняя поверхность $\xi\eta\zeta = -\frac{m^3-4mn}{8}$ p еще пересекает шар m, n , т. е. пересекается с прямой $\xi = \eta = \zeta$ еще внутри этого шара. Мы получаем

$$|p| \leq \left| \frac{r\sqrt[3]{3}}{27} - \frac{m^3-4mn}{8} \right|.$$

Аналогично, рассматривая сетку линий фиг. 2, мы видим, что для ограничения q надо будет рассмотреть, какие последние поверхности q еще пересекают либо одну из осей ξ, η, ζ , либо прямую $\xi = \eta = \zeta$ внутри шара.

В первом случае мы получим

$$|q| \leq \left| \frac{3mp-n^2}{12} \right|,$$

а во втором

$$|q| \leq \left(\frac{m^2-4p^2}{16} \right)^2.$$

Таким образом получается таблица уравнений, среди которых заключается хотя бы по одному уравнению, соответствующему каждой из чисто вещественных областей 4-го порядка с дискриминантом $< L$.

Этот способ шара представляет то преимущество над способом, примененным при доказательстве теоремы Эрмита, что сами поверхности (m, n) представляют собой шары и таким образом используется вся симметрия, присущая сетке w .

Заметим, между прочим, что если бы тщательно вычертить расчертки шаров, подобно тому как это было сделано на фиг. 2, то, имея ограничения для номера шара, мы могли бы всю остальную таблицу прямо прочесть по этой расчертке, не прибегая к вычислениям. Все же области, которые пойманы в так составленную таблицу своими неприводимыми уравнениями, окончательно найдены, те же для которых так найденные уравнения окажутся приводимыми, не будут еще найдены, так как чисто подобласти еще не определяют область. Однако, в виду того что такие приводимые уравнения не будут иметь рациональных корней, так как иначе они проектировались бы в начало, то они будут давать квадратичные иррациональности и будут соответствовать только тем областям 4-го порядка, которые имеют квадратичные подобласти, причем может быть, что некоторые из таких областей будут пойманы своими неприводимыми уравнениями.

Для поимки безусловно всех областей 4-го порядка, дискриминанты которых $< L$, необходимо будет проектировать эти области 4-го порядка не параллельно рациональному направлению, а параллельно их квадратичным подобластям, что мы позже и сделаем.

12. О подобластях областей 4-го порядка. Из сказанного в п. 3 очевидно, что области 4-го порядка могут иметь в качестве своих подобластей (кроме рациональной) лишь области 2-го порядка и что подобластей 2-го порядка не может быть больше трех, так как двухмерных «биссектрис» четырехмерных осей только три.

Покажем, что если этих подобластей две, то есть и вполне определенная третья. Действительно, пусть две из «биссектрис», например 1 и 2, заняты квадратичными подобластями. Вследствие симметрии вещественной квадратичной области относительно рациональной прямой следует, что в ней есть целые точки, координаты которых равны по величине и обратны по знаку. Следовательно в первой «биссектрисе» имеется целая точка вида $(a, a, -a, a)$ и во второй «биссектрисе» точка вида $(b, -b, b, -b)$. Произведение $(ab, -ab, -ab, ab)$ есть тоже целая точка (области 4-го порядка), она лежит в 3-й «биссектрисе» и не лежит на рациональной прямой, а следовательно и в 3-й «биссектрисе» лежит квадратичная подобласть.

Как известно область 4-го порядка имеет квадратичную подобласть тогда и только тогда, когда кубическая резольвента неприводимого уравнения из этой области имеет рациональный корень. Эта резольвента либо совсем не имеет рациональных корней, либо имеет один рациональный корень, либо имеет три рациональных корня, и соответственно область 4-го порядка, либо совсем не имеет квадратичных подобластей, либо имеет одну, либо три квадратичных подобласти.

Следующие примеры показывают, что все три возможности осуществляются, а именно:

1. Область 4-го порядка с дискриминантом 1957 не имеет квадратичных подобластей.

2. Область 4-го порядка с дискриминантом 725 имеет одну квадратичную подобласть (дискриминант подобласти 5).

3. Область 4-го порядка с дискриминантом 1600 имеет три квадратичных подобласти (дискриминанты подобластей 5, 8 и 40).

13. Ограничение квадратичных подобластей, дающих при проектировании области 4-го порядка параллельно рациональному направлению, точки внутри шара радиуса $r = \sqrt[6]{\frac{L}{2}}$.

В виду того что проектирование происходит параллельно рациональному направлению, т. е. вектору $0,1$, который можно принять за одну из сторон основного параллелограмма системы Ω_2 целых точек квадратичной подобласти, длина проекции второй стороны параллелограмма будет равна площади этого параллелограмма, деленной на длину вектора $0,1$, которая равна 2. Сам же этот параллелограмм линейно в $\sqrt{2}$ раз больше основного параллелограмма системы целых чисел этой квадратичной области, рассматриваемой в ее собственном двухмерном пространстве (см. п. 3).

Пусть площадь этого параллелограмма есть S , тогда $S = \sqrt{d}$, где d — дискриминант этой квадратичной области и следовательно площадь основного параллелограмма решетки целых чисел подобласти равна $2\sqrt{d}$, т. е. проекция второй стороны параллелограмма $\frac{2\sqrt{d}}{2} = \sqrt{d}$. Но

она должна быть меньше $\sqrt[6]{\frac{L}{2}}$, откуда мы получаем, что дискриминанты d тех квадратичных подобластей, которые нас интересуют, удовлетворяют неравенству $d < \sqrt[3]{\frac{L}{2}}$.

14. Проектирование параллельно квадратичной подобласти пограничение коэффициентов α_1 и α_2 . Чтобы найти те области 4-го порядка, которые имеют рассмотренные сейчас области 2-го порядка своими подобластями, надо для каждой из них спроектировать все построенные на ней надобласти на плоскость P , ей перпендикулярную, т. е. перпендикулярную «биссектрисе» Q , в которой лежит эта подобласть.

Можно предполагать, не нарушая общности, что «биссектриса» эта

$$\begin{aligned} x &= y, \\ z &= t, \end{aligned}$$

тогда перпендикулярная ей плоскость

$$\begin{aligned} x + y &= 0, \\ z + t &= 0. \end{aligned}$$

В соответствии со сказанным в п. 5, рассмотрим те квадратные уравнения, которым удовлетворяют целые числа ω чистовещественных областей 4-го порядка Ω_4 , имеющих своей подобластью данную область Ω_2 2-го порядка, с коэффициентами α из этой области 2-го порядка: $\omega^2 + \alpha_1\omega + \alpha_2 = 0$, имеющие корни ω_1 и ω_2 и уравнение $\omega^2 + \alpha'_1\omega + \alpha'_2 = 0$, имеющие корни ω_3 , ω_4 (тут α'_1 квадратно-сопряженное с α_1 , а α'_2 — квадратно-сопряженное с α_2 в области Ω_4).

Рассмотрим сначала сетку (Px) , образуемую двухмерной плоскостью $Px + y = -\alpha_1$; $z + t = -\alpha'_1$, перпендикулярной к двухмерной «биссектрисе» Q , в которой лежит Ω_2 , в пересечении с поверхностями 2-го порядка α_2 .

Она задается системами:

$$\begin{aligned} x + y &= -\alpha_1, \\ z + t &= -\alpha'_1, \\ xy &= \alpha_2, \\ zt &= \alpha'_2. \end{aligned}$$

Перегруппируем эти системы иначе:

$$\begin{aligned}x + y &= -\alpha_1, \\xy &= \alpha_2, \\z + t &= -\alpha_2', \\zt &= \alpha_1'.$$

Совокупность этих систем эквивалентна предыдущей. Их можно написать иначе:

$$\begin{aligned}x &= -\frac{\alpha_1}{2} + \sqrt{\frac{\alpha_1^2}{4} - \alpha_2}, & y &= -\frac{\alpha_1}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_1^2}{4} - \alpha_2}, \\z &= -\frac{\alpha_1'}{2} + \sqrt{\frac{\alpha_1'^2}{4} - \alpha_2'}, & t &= -\frac{\alpha_1'}{2} - \sqrt{\frac{\alpha_1'^2}{4} - \alpha_2'}.\end{aligned}$$

Примем $\xi = \frac{x-y}{2}$; $\eta = \frac{z-t}{2}$ и возьмем в плоскости P за координатные оси ξ и η :

$$\left. \begin{aligned}x + y &= -\alpha_1 \\z + t &= -\alpha_1' \\z - t &= 0\end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned}x + y &= -\alpha_1 \\z + t &= -\alpha_1' \\x - y &= 0\end{aligned} \right\}.$$

Нетрудно видеть, что новые оси ортогональны.

Тогда $\xi^2 = \frac{\alpha_1^2}{4} - \alpha_2$; $\eta^2 = \frac{\alpha_1'^2}{4} - \alpha_2'$ и следовательно при заданном α_1 , всякой целой точке α_2 области Ω_4 будет соответствовать вполне определенная точка ξ, η и сетка (P_α) определяется системой:

$$\left. \begin{aligned}\xi^2 + \eta^2 &= \frac{\alpha_1^2 + \alpha_1'^2}{4} - (\alpha_2 + \alpha_2') \\ \xi^2 - \eta^2 &= \frac{\alpha_1'^2 - \alpha_1^2}{4} - (\alpha_2 - \alpha_2')\end{aligned} \right\}.$$

Сетки (P_α) достаточно найти для $\alpha_1 = 0, 1, \omega_1$ и $1 + \omega_1$, где $(1, \omega_1)$ — базис области Ω_2 . Действительно уравнение $\omega^2 + \alpha_1 \omega + \alpha_2 = 0$, подстановкой $\omega = \bar{\omega} - \alpha$, преобразуется в $\bar{\omega}^2 - (\alpha_1 - 2\alpha)\bar{\omega} + \alpha^2 - \alpha\alpha_1 - \alpha_2 = 0$ или, положив

$$\alpha = a + b\omega_1; \quad \alpha_1 = a_1 + b_1\omega_1,$$

получим

$\bar{\omega}^2 - (a_1 + b_1\omega_1 - 2a - 2b\omega_1)\bar{\omega} + (a + b\omega_1)^2 - (a + b\omega_1)(a + b_1\omega_1) - \alpha_2 = 0$ и, очевидно, можно подобрать такие целые a и b , чтобы коэффициент при $\bar{\omega}$ был равен одному из значений: $0, 1, \omega_1, 1 + \omega_1$. Обозначим

$$a_1 + b_1\omega_1 - 2a - 2b\omega_1 = \bar{\alpha}_1 = \bar{a} + \bar{b}\bar{\omega}_1;$$

$$(a + b_1\omega_1)^2 - (a + b\omega_1)(a_1 + b_1\omega_1) - \alpha_2 = \bar{\alpha}_2 = u + v\omega_1.$$

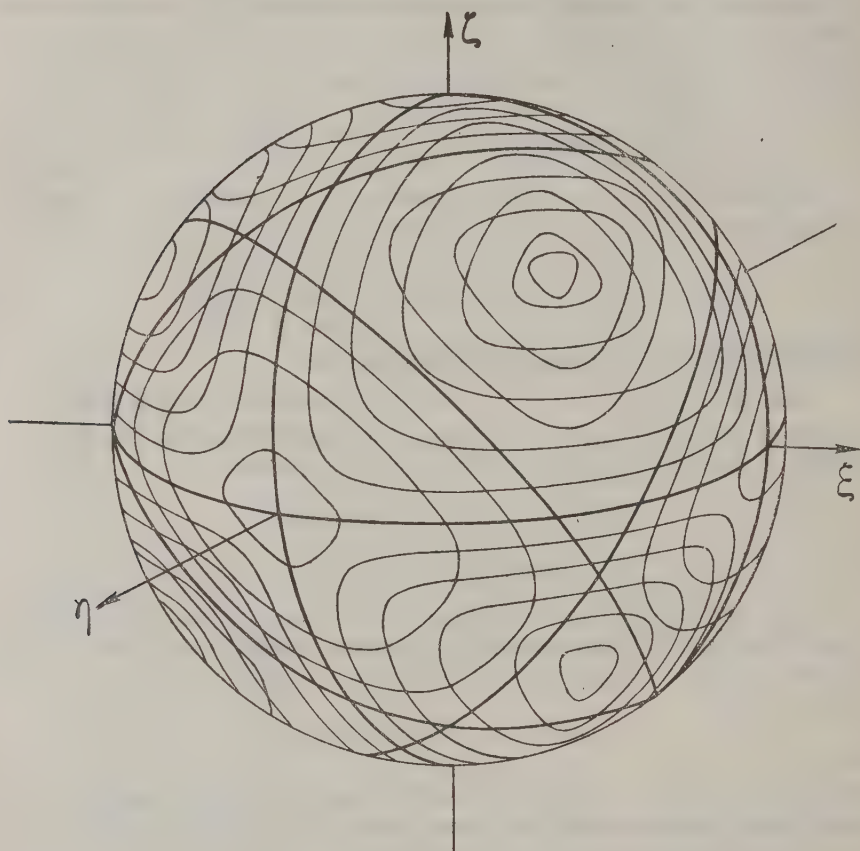
Получим $\bar{\omega}^2 + (\bar{a} + b\omega_1) + u + v\omega_1 = 0$ и для сетки (P_α) систему

$$\begin{aligned}\xi^2 + \eta^2 &= \frac{\bar{\alpha}_1^2 + \bar{\alpha}_1'^2}{4} - (\bar{\alpha}_2 + \bar{\alpha}_2'); \\ \xi^2 - \eta^2 &= \frac{\bar{\alpha}_1'^2 - \bar{\alpha}_1^2}{4} - (\bar{\alpha}_2 - \bar{\alpha}_2').\end{aligned}$$

Нам нужно в проекции на плоскость P уловить хоть по одной целой точке из всех чисто вещественных областей 4-го порядка, дискриминанты кото-

рых меньше L , имеющих при этом данную область 2-го порядка своей подобластью.

Для этого в плоскости P опишем из начала окружность такого радиуса, чтобы внутри ее или на ее границе оказалось по крайней мере по одной точке, являющейся проекцией примитивной точки каждой из указанных областей 4-го порядка.



Фиг. 3

Для этого необходимо, чтобы радиус такой окружности был не меньше наименьшего вектора каждой из параллелограмматических систем, получающихся в проекции на плоскость P .

Основной параллелограмм каждой из рассматриваемых систем имеет площадь $\varphi \leq \frac{\sqrt{L}}{2\sqrt{d}}$ (п.п. 4 и 13) и таким образом вопрос сводится к нахождению maximum'а длины наименьшего вектора x параллелограмматической системы при заданной площади φ ее основного параллелограмма.

Таким образом $\frac{x^2 \sqrt{3}}{4} \leq \frac{\varphi}{2} \leq \frac{\sqrt{L}}{4\sqrt{d}}$ и следовательно $x^4 \leq \frac{L}{3d}$.

Пусть $\bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2$ определяют целую точку M сетки (P_α) , проекция которой на плоскость P, \bar{M} есть ближайшая к началу точка параллелограмматической системы, получаемой при проектировании Ω_4 . Тогда $OM^2 = \frac{\bar{\alpha}_1^2 + \bar{\alpha}_1'^2}{2} - 2(\bar{\alpha}_2 + \bar{\alpha}_2')$ и следовательно для получения в проекции на плоскость P хоть по одной целой точке интересующих нас областей достаточно рассмотреть такие $\bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2$, для которых $\frac{\bar{\alpha}_1^2 + \bar{\alpha}_1'^2}{2} - 2(\bar{\alpha}_2 + \bar{\alpha}_2') \leq \sqrt{\frac{L}{3d}}$ и таким образом в сетке (P_α) достаточно построить окружности ξ, η , радиус которых не превышает $\frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{3d}}$ и гиперболы, вещественная полуось которых не превосходит радиуса наибольшей из окружностей сетки. Таким образом имеем:

$$0 < \frac{\bar{\alpha}_1^2 + \bar{\alpha}_1'^2}{4} - (\bar{\alpha}_2 + \bar{\alpha}_2') \leq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{3d}}$$

$$\left| \frac{\bar{\alpha}_1^2 - \bar{\alpha}_1'^2}{4} - (\bar{\alpha}_2 - \bar{\alpha}_2') \right| \leq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{3d}},$$

или

$$0 < \frac{2\bar{a}^2 + 2\bar{a}\bar{b}(\omega_1 + \omega_1') + \bar{b}^2(\omega_1^2 - \omega_1'^2)}{4} - 2u - \nu(\omega_1 - \omega_1') \leq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{3d}}$$

$$\left| \frac{2\bar{a}\bar{b}(\omega_1 - \omega_1') + \bar{b}^2(\omega_1^2 - \omega_1'^2)}{4} - \nu(\omega_1 - \omega_1') \right| \leq \frac{1}{2} \sqrt{\frac{L}{3d}}.$$

Рассмотрим отдельно два случая:

1. Дискриминант подобласти $d \equiv 0 \pmod{4}$. В этом случае $\omega_1 = \frac{1}{2} \sqrt{\bar{d}}$; $\omega_1' = -\frac{1}{2} \sqrt{\bar{d}}$ и система (P_α) принимает вид

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{4\bar{a}^2 + \bar{b}^2 \bar{d}}{8} - 2u,$$

$$\xi^2 - \eta^2 = \frac{\bar{a}\bar{b} \sqrt{\bar{d}}}{2} - \nu \sqrt{\bar{d}}$$

и следовательно при данных \bar{a}, \bar{b}, d достаточно брать u и ν такие, чтобы

$$0 < \frac{4\bar{a}^2 + \bar{b}^2 \bar{d}}{4} - 4u \leq \sqrt{\frac{L}{3d}}$$

$$|\bar{a}\bar{b} - 2\nu| \leq \sqrt{\frac{L}{3d^2}}.$$

2. Дискриминант подобласти $d \equiv 1 \pmod{4}$. В этом случае $\omega_1 = \frac{1 + \sqrt{\bar{d}}}{2}$; $\omega_1' = \frac{1 - \sqrt{\bar{d}}}{2}$ и система (P_α) принимает вид

$$\xi^2 + \eta^2 = \frac{2\bar{a}^2 + 2\bar{a}\bar{b} + \bar{b}^2(1 + d)}{4} - 2u - \nu$$

$$\xi^2 - \eta^2 = \frac{2\bar{a}\bar{b} + \bar{b}^2 - 4\nu}{4} \sqrt{\bar{d}}$$

и таким образом для u и ν получаем следующие ограничения

$$0 < \frac{2\bar{a}^2 + 2\bar{a}\bar{b} + \bar{b}^2(1 + d)}{2} - 4u - 2\nu \leq \sqrt{\frac{L}{3d}}$$

$$\left| \frac{2\bar{a}\bar{b} + \bar{b}^2}{2} + 2\nu \right| \leq \sqrt{\frac{L}{3d^2}}.$$

Коэффициентам \bar{a} , \bar{b} , как показано, достаточно придать лишь одну из следующих пар значений 0,0; 0,1; 1,0; 1,1.

При каждой паре этих значений при данном d по приведенным формулам ограничиваются u и v .

Легко видеть, что спроектировав все области 4-го порядка, имеющие квадратичную подобласть, параллельно подобласти на ортогональную ей плоскость, мы по наименьшим векторам полученной в проекции параллелограмматической системы восстановим не только все интересующие нас области 4-го порядка с одной квадратичной подобластью, но также и те из них, которые имеют три подобласти (п. 12).

В самом деле в проекции на плоскость P мы получим либо проекцию вектора примитивного либо проекцию вектора другой квадратичной подобласти.

Если имеет место первое, то очевидно по примитивному вектору область восстанавливается. Точно так же восстанавливается область по двум квадратичным подобластям, если имеет место второе.

15. Вычисление базиса области 4-го порядка.

Пусть

$$x^4 + mx^3 + nx^2 + px + q = 0 \quad (1)$$

неприводимое уравнение 4-й степени с целыми рациональными коэффициентами и ρ , ρ' , ρ'' , ρ''' — его корни.

Пусть ω_0 , ω_1 , ω_2 и ω_3 образуют базис Ω_4 , определяемой уравнением (1). Как известно за ω_0 можно принять 1, а ω_1 , ω_2 , ω_3 представить в виде $\frac{\rho + c_2}{\Delta_1}$, $\frac{\rho^2 + b_1\rho + c_1}{\Delta_2}$, $\frac{\rho^3 + a\rho^2 + b\rho + c}{\Delta_3}$, где a , b , b_1 , c , c_1 , c_2 , Δ_1 , Δ_2 , и Δ_3 — целые рациональные числа — коэффициенты и знаменатели чисел базиса.

Для вычисления этих коэффициентов и знаменателей преобразуем уравнение (1) по Чирнгаузену; приняв

$$y = \frac{s\rho^3 + t\rho^2 + u\rho + v}{\Delta},$$

получим для y уравнение

$$y^4 + F_1y^3 + F_2y^2 + F_3y + F_4 = 0,$$

где

$$\begin{aligned} \Delta^4 F_4 = & \rho^4 + \rho^3 [-um + t(m^2 - 2n) + s(-m^3 + 3mn - 3p)] + \\ & + \rho^2 [u^2n + tu(-mn + 3p) + su(m^2 - 2n^2 - mp + 4q) + t^2(n^2 - 2mp + 2q) + \\ & + st(-mn^2 + 2m^2p + np - 5mq) + s^2(n^3 - 3mnp + 3m^2q + 3p^2 - 3nq)] + \\ & + \rho [-u^3p + tu^2(mp - 4q) + t^2u(-np + 3mq) + su^2(-m^2p + 2np + mq) + \\ & + t^3(p^2 - 2nq) + stu(mnp - 3m^2q - 3p^2 + 4nq) + st^2(-mp^2 + 2mnq + pq) + \\ & + s^2u(-n^2p + 2mp^2 + mnp - 5pq) + s^2t(np^2 - 2n^2q - mpq + 4q^2) + \\ & + s^3(-p^3 + 3npq - 3mq^2)] + \\ & + [u^4q - tu^3mq + su^3(m^2q - 2nq) + t^2u^2nq + stu^2(-mnq + 3pq) - t^3upq + \\ & + st^2u(mpq - 4q^2) + s^2u^2(n^2q - 2mpq + 2q^2) + s^2tu(-npq + 3mq^2) + \\ & + s^3u(p^2q - 2nq^2) + t^4q^2 - st^3mq^2 + s^2t^2nq^2 - s^3tpq^2 + s^4]. \end{aligned}$$

Обозначив для краткости выражения в квадратных скобках последовательно через A , B , C , D , получим

$$\Delta^4 F_4 = \rho^4 + A\rho^3 + B\rho^2 + C\rho + D = \Phi(\rho).$$

Тогда F_1 , F_2 и F_3 выразятся так:

$$\Delta^3 F_3 = \Phi'(\rho); \Delta^2 F_2 = \frac{1}{2!} \Phi''(\rho); \Delta F_1 = \frac{1}{3!} \Phi'''(\rho).$$

Придавая числам s, t, u, ρ, Δ , значения, соответствующие отдельным числам базиса, и имея в виду, что коэффициенты уравнения относительно u должны быть целыми рациональными числами, легко получить все сравнения, необходимые для определения коэффициентов базиса.

16. Выражение безутиана области через коэффициенты уравнения, определяющего область 4-го порядка. Рассмотрим простейший случай, когда область 4-го порядка имеет степенной базис. В этом случае

$$\omega_1 = \rho; \quad \omega_2 = \rho^2; \quad \omega_3 = \rho^3,$$

где ρ — корень неприводимого уравнения

$$x^4 + mx^3 + nx^2 + px + q = 0,$$

определяющего собой область 4-го порядка.

Очевидно, что точка

$$\left(\rho - \frac{s_1}{4}, \quad \rho' - \frac{s_1}{4}, \quad \rho'' - \frac{s_1}{4}, \quad \rho''' - \frac{s_1}{4}\right),$$

где s_1 — первая сумма Ньютона, лежит на «плоскости $m = 0$ и является проекцией ρ параллельно рациональному направлению на эту «плоскость».

Аналогично проекции точек ρ^2 и ρ^3 имеют координаты

$$\left(\rho^2 - \frac{s_2}{4}, \dots\right) \text{ и } \left(\rho^3 - \frac{s_3}{4}, \dots\right).$$

Таким образом коэффициенты a, b, c, g, h, k тройничной квадратичной формы, как скалярные квадраты и попарные скалярные произведения векторов, идущих из точки 0 в эти точки, равны

$$\begin{aligned} a &= S\left(\rho - \frac{s_1}{4}\right)^2; \quad b = S\left(\rho^2 - \frac{s_2}{4}\right)^2; \quad c = S\left(\rho^3 - \frac{s_3}{4}\right)^2; \\ g &= S\left(\rho^2 - \frac{s_2}{4}\right)\left(\rho^3 - \frac{s_3}{4}\right); \quad h = S\left(\rho - \frac{s_1}{4}\right)\left(\rho^3 - \frac{s_3}{4}\right); \\ k &= S\left(\rho - \frac{s_1}{4}\right)\left(\rho^2 - \frac{s_2}{4}\right), \end{aligned}$$

где S распространяется на все 4 корня.

$$\text{В результате } B = \begin{pmatrix} a & k & h \\ k & b & g \\ h & g & c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} s_2 & s_3 & s_4 \\ s_3 & s_4 & s_5 \\ s_4 & s_5 & s_6 \end{pmatrix} - \frac{1}{4} \begin{pmatrix} s_1^2 & s_1 s_2 & s_1 s_3 \\ s_1 s_2 & s_2^2 & s_2 s_3 \\ s_1 s_3 & s_2 s_3 & s_3^2 \end{pmatrix}$$

или, умножая все коэффициенты B на 4, получим окончательно

$$B = 4 \begin{pmatrix} s_2 & s_3 & s_4 \\ s_3 & s_4 & s_5 \\ s_4 & s_5 & s_6 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} s_1^2 & s_1 s_2 & s_1 s_3 \\ s_1 s_2 & s_2^2 & s_2 s_3 \\ s_1 s_3 & s_2 s_3 & s_3^2 \end{pmatrix}.$$

Точно таким же путем можно получить выражение безутиана и в том случае, когда базис области 4-го порядка имеет вид

$$\left[1, \quad \frac{\rho + c_2}{\Delta_1}, \quad \frac{\rho^2 + b_1 \rho + c_1}{\Delta_2}, \quad \frac{\rho^3 + a \rho^2 + b \rho + c}{\Delta_3}\right].$$

Не излагая всех вычислений, дадим окончательное выражение B для этого общего случая.

$$B = 4 \left(\begin{array}{c} \frac{s_2}{\Delta_1^2}, \quad \frac{s_3 + b_1 s_2}{\Delta_1 \Delta_2}, \\ \frac{s_3 + b_1 s_2}{\Delta_1 \Delta_2}, \quad \frac{s_4 + 2b_1 s_3 + b_1^2 s_2}{\Delta_2^2}, \\ \frac{s_4 + as_3 + bs_2}{\Delta_1 \Delta_2}, \quad \frac{s_5 + as_4 + b_1 s_3 + b_1 s_4 + ab_1 s_3 + bb_1 s_2}{\Delta_2 \Delta_3}, \\ \frac{s_4 + as_3 + bs_2}{\Delta_1 \Delta_3}, \\ \frac{s_5 + as_4 + bs_3 + b_1 s_4 + ab_1 s_3 + bb_1 s_2}{\Delta_2 \Delta_3}, \\ \frac{s_6 + 2as_5 + a^2 s_4 + 2bs_4 + 2abs_3 + b^2 s_2}{\Delta_3^2} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \frac{s_1^2}{\Delta_1^2}, \\ \frac{s_1 s_2 + b_1 s_1^2}{\Delta_1 \Delta_2}, \\ \frac{s_1 s_3 + as_1 s_2 + bs_1^2}{\Delta_1 \Delta_3}, \\ \frac{s_2 s_3 + as_2^2 + bs_1 s_2 + b_1 s_1 s_3 + ab_1 s_1 s_2 + bb_1 s_1^2}{\Delta_2 \Delta_3}, \\ \left(\frac{s_3 + as_2 + bs_1^2}{\Delta_3} \right)^2 \end{array} \right)$$

17. Таблица действий для получения всех областей 4-го порядка с дискриминантами $< L$. Последовательность действий для вычисления таблицы областей, расположенных по дискриминантам, следующая:

- 1) ограничение n в зависимости от выбора L (L удобно брать вида $2 \cdot \dots^6$, чтобы r вышло целое рациональное) по п. 11;
- 2) ограничение p и q для каждого из этих n по п. 11. Эти два вычисления надо производить для $m=0, -1, -2$. Таким образом получаем три таблицы уравнений, лежащих в сфере r ;
- 3) исключаем все приводимые уравнения;
- 4) вычисляем все дискриминанты D оставшихся уравнений;
- 5) раскладываем на множители все эти дискриминанты и отчеркиваем все те, которые за выделением наибольшего квадратного множителя больше L ;
- 6) для оставшихся D , пользуясь п. 15, находим дискриминанты соответствующих областей и отбрасываем все те из них, которые больше L .
Для сокращения вычислений лучше вычислять по зонам, т. е. сначала до $L = L_1$, потом до $L = L_2$ и т. д., причем в каждой зоне можно уже не рассматривать тех областей 4-го порядка, дискриминанты которых принадлежат предыдущим зонам;
- 7) затем надо проделать аналогичные вычисления для областей, получаемых при помощи квадратичных подобластей в соответствии с п.п. 12, 13, 14, а именно: выписать в соответствии с п. 13 все квадратичные области, дискриминанты которых $< \sqrt[3]{\frac{L}{2}}$; для каждой из этих квадратичных областей для $\alpha_1 = 0, 1$, $\omega_1, 1 + \omega_1$ найти ограничения u и v в соответствии с п. 14; тогда получится еще некоторая таблица уравнений, с которыми нужно проделать все то же, что сказано в пп. 3, 4, 5 и 6.

В результате мы получим все области, дискриминанты которых меньше L , причем каждая область будет представлена своим базисом.

В виду того что в обоих случаях нами уже вычислены фундаментальные базисы наших областей, решение вопроса о том, представляют ли эти базисы одну или различные области может быть основано на приведении тех решеток, которые связаны с этим базисом, что удобно выполнимо при помощи приведенных решеток, получаемых проектированием этих областей на «плоскость» $m = 0$ параллельно рациональному направлению, т. е. приведением соответствующих этим базисам безутианов, которые представляют собой положительные тройничные квадратичные формы.

Мы пользуемся способом приведения, предложенным Б. Н. Делоне в мемуаре: «Neue Darstellung der geometrischen Kristallographie» (Z. f. Kr., Bd. 84, см. то же самое в книге Б. Делоне, Н. Падуров, А. Александров: «Математические основы структурного анализа кристаллов», ОНТИ, ГТТИ, 1934, гл. III, п.п. 4 и 5), при помощи особого символа.

18. Решение задачи, обратной задаче Чирнгаузена, для двух базисов чисто вещественных областей 4-го порядка при помощи приведения положительной тройничной квадратичной формы. Пусть даны два уравнения

$$x^4 + mx^3 + nx^2 + px + q = 0 \quad (1)$$

$$x^4 + m_1x^3 + n_1x^2 + p_1x + q_1 = 0 \quad (2)$$

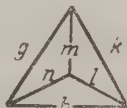
и при этом известно, что соответствующие этим уравнениям Ω_4 и Ω'_4 имеют один и тот же дискриминант D , равный дискриминантам этих уравнений.

Тогда за базис Ω_4 можно взять $(1, \rho, \rho^2, \rho^3)$, где ρ —корень уравнения (1), а за базис Ω'_4 можно взять $(1, \rho_1, \rho_1^2, \rho_1^3)$, где ρ_1 —корень уравнения (2).

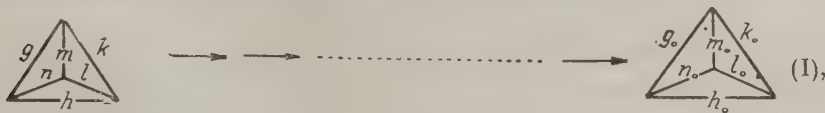
Составим сначала для Ω_4 безутиан

$$B = \begin{pmatrix} a & k & h \\ k & b & g \\ h & g & c \end{pmatrix};$$

вычислим параметры l, m, n и составим символ:

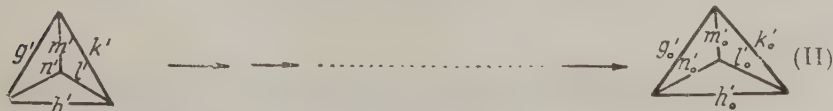


Полученный символ приведем по соответствующим правилам



где среди $g_0, h_0, k_0, l_0, m_0, n_0$ нет ни одного числа, большего нуля.

Сделаем то же самое для Ω'_4 . В результате получим для нее




Если по приведенным символам (I) и (II) мы убеждаемся, что параллелепипедальные системы, соответствующие безутианам, различны, а следова-


тельно различны и параллелепипедальные системы всех целых чисел самих областей, то области Ω_4 и Ω'_4 конечно различны. Если же приведенные символы показывают, что параллелепипедальные системы, соответствующие безуглианам, тождественны, то отсюда еще, вообще говоря, не следует, что области тождественны, так как, как это показывают примеры, даже для случая областей 3-го порядка могут существовать различные области, совокупности целых чисел которых образуют совершенно одинаковые параллелепипедальные системы, но только различно повернутые по отношению к осям координат. Поэтому если после преобразования символов мы приведем их к одинаковым приведенным символам, то надо еще рассмотреть целые числа наших областей, проектирующиеся в «плоскость» $m = 0$, в точки, связанные с соответственными вершинами этих символов. Если области наши тождественны, уравнения, соответствующие этим целым точкам в наших областях, будут либо тождественны либо получатся одно из другого преобразованием $\bar{z} = z + k$.

Преобразуются ли они так друг в друга—узнать легко.

С этой целью повторим преобразования (I) и (II) для векторов, получим



$$\begin{aligned} & \alpha_2 \alpha + \beta_2 \beta + \gamma_2 \gamma + \delta_2 \delta \\ & \alpha_4 \alpha + \beta_4 \beta + \gamma_4 \gamma + \delta_4 \delta \end{aligned} \quad (I')$$



$$\begin{aligned} & \alpha'_2 \alpha' + \beta'_2 \beta' + \gamma'_2 \gamma' + \delta'_2 \delta' \\ & \alpha'_4 \alpha' + \beta'_4 \beta' + \gamma'_4 \gamma' + \delta'_4 \delta' \end{aligned} \quad (II')$$

Имея в виду, что $\delta = -\alpha - \beta - \gamma$, можно относительно каждого вектора приведенного четырехвекторника установить, как он выражается через векторы α, β, γ .

Так например, для вектора G , идущего в вершину, в которой сходятся ребра со значками l_0, m_0, n_0 , в преобразовании (I) получим

$$G = (\alpha_4 - \delta_4) \alpha + (\beta_4 - \delta_4) \beta + (\gamma_4 - \delta_4) \gamma.$$

В рассматриваемом нами случае предполагается, что Ω_4 и Ω'_4 имеют степенной базис, поэтому здесь мы можем считать, что $\alpha = \vec{p}$; $\beta = \vec{p}^2$; $\gamma = \vec{p}^3$; $\delta = -\vec{p} - \vec{p}^2 - \vec{p}^3$; $G = -\vec{\omega}$, где $\vec{\omega}$ —вектор, соответствующий некоторому целому числу из Ω_4 .

В результате имеем $\vec{\omega} = (\alpha_4 - \delta_4) \vec{p} + (\beta_4 - \delta_4) \vec{p}^2 + (\gamma_4 - \delta_4) \vec{p}^3 = \vec{\alpha p^3} + \vec{\beta p^3} + \vec{\gamma p^3}$.

Так как приведенные символы тождественны, то в символе (II') можно найти вектор $G' = G$. Допустим, что G' идет в вершину, в которой сходятся ребра со значками l'_0, m'_0, n'_0 , тогда

$$G' = (\alpha'_4 - \delta'_4) \alpha' + (\beta'_4 - \delta'_4) \beta' + (\gamma'_4 - \delta'_4) \gamma'$$

или окончательно

$$\vec{\omega}' = (\alpha'_4 - \delta'_4) \vec{\rho}_1 + (\beta'_4 - \delta'_4) \vec{\rho}_1^2 + (\gamma'_4 - \delta'_4) \vec{\rho}_1^3 = \alpha_1 \vec{\rho}_1^3 + \beta_1 \vec{\rho}_1^2 + \gamma_1 \vec{\rho}_1,$$

где $\vec{\omega}'$ — вектор, соответствующий некоторому целому числу ω' из Ω'_4 .
Из сказанного ясно, что

$$\omega = \alpha \rho^3 + \beta \rho^2 + \gamma \rho + \delta, \quad (3)$$

где

$$\alpha = \gamma_4 - \delta_4; \quad \beta = \beta_4 - \delta_4; \quad \gamma = \gamma_4 - \delta_4,$$

δ — некоторое рациональное число.

Точно так же

$$\omega' = \alpha_1 \rho_1^3 + \beta_1 \rho_1^2 + \gamma_1 \rho_1 + \delta_1. \quad (4)$$

Если Ω_4 и Ω'_4 не различны, то удастся найти такие рациональные δ и δ_1 , что, преобразовав уравнение (1) при помощи (3), а уравнение (2) при помощи (4), мы получим в результате одно и то же уравнение.

Если ни при каких δ и δ_1 преобразовать уравнение (1) и (2) к одному и тому же уравнению невозможно, то Ω_4 и Ω'_4 различны.

Случай, когда области заданы не степенными базисами, принципиально не отличается от рассмотренного.

Ограничимся приведением примера.

П р и м е р. Решить задачу, обратную задаче Чирнгаузена, для уравнений:

$$x^4 - x^3 - 7x^2 + 3x + 9 = 0; \quad (1)$$

$$x^4 - 2x^3 - 8x^2 + 9x + 9 = 0. \quad (2)$$

Дискриминант уравнения (1) 9.4525; дискриминант соответствующей области Ω_4 , 4 525. Базис Ω_4 выражается через корень ρ уравнения (1) так:

$$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 - \rho^2 - \rho}{3} \right].$$

Дискриминант уравнения (2) 81.4525; дискриминант соответствующей

Ω'_4 4525. Базис Ω'_4 $\left[1, \rho_1, \frac{\rho_1^2 - \rho_1}{3}, \frac{\rho_1^3 - \rho_1^2}{3} \right]$, где ρ_1 — корень уравнения (2).

Для уравнения (1) имеем:

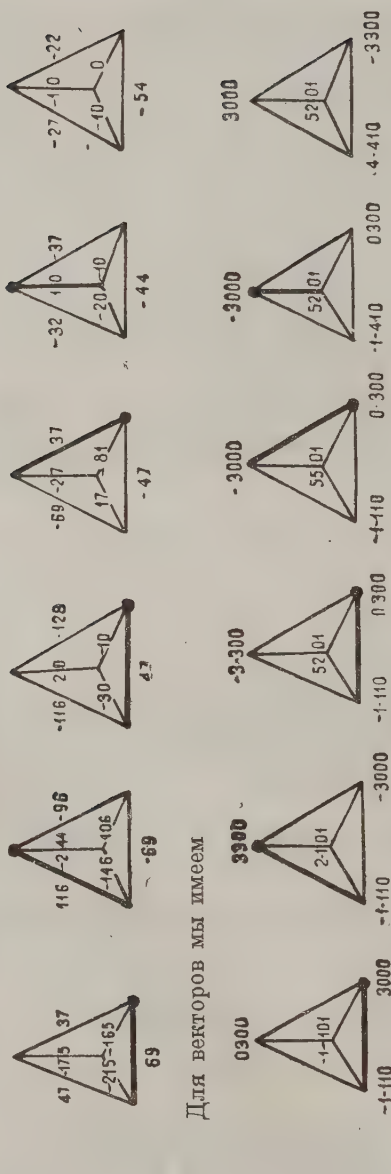
$$s_1 = 1; \quad s_2 = 15; \quad s_3 = 13; \quad s_4 = 79; \quad s_5 = 116; \quad s_6 = 495$$

$$c_2 = b_1 = c_1 = c = 0; \quad a = b = -1; \quad \Delta_1 = \Delta_2 = 1; \quad \Delta_3 = 3.$$

$$B = 4 \begin{pmatrix} 15 & 13 & 17 \\ 13 & 79 & 8 \\ 17 & 8 & 25 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 15 & -1 \\ 15 & 225 & -15 \\ -1 & -15 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 59 & 37 & 69 \\ 37 & 91 & 47 \\ 69 & 47 & 99 \end{pmatrix}$$

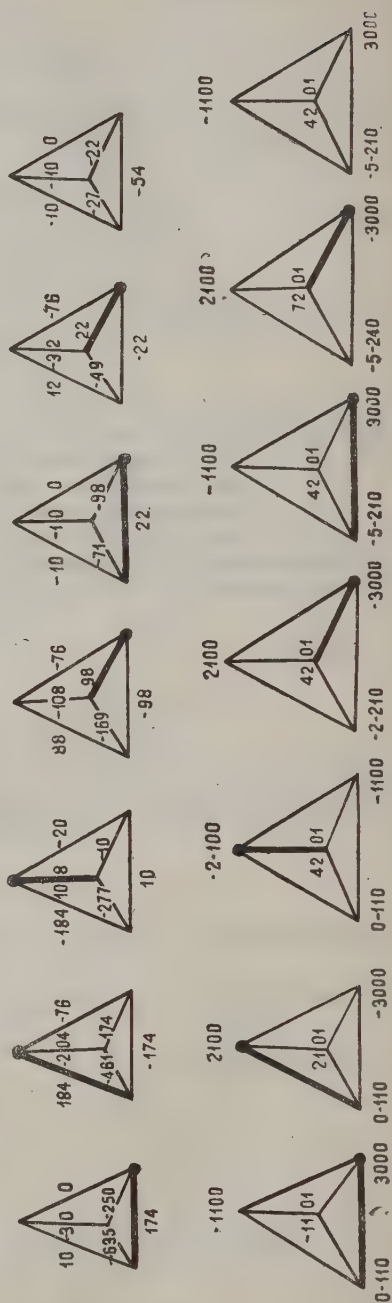
$$l = -165; \quad m = -175; \quad n = -215.$$

Составим и приведем символы:



Для векторов мы имеем

Точно так же для уравнения (2) получим:



так как для уравнения (2) мы имеем:

$$s_1 = 2; \quad s_2 = 20; \quad s_3 = 29; \quad s_4 = 164; \quad s_5 = 362; \quad s_6 = 1595$$

$$c_2 = c_1 = b_1 = c = 0; \quad b_1 = a = -1; \quad \delta_1 = 1; \quad \delta_2 = \delta_3 = 3.$$

$$B = 4 \begin{pmatrix} 20 & 3 & 45 \\ 3 & 14 & 7 \\ 45 & 7 & 115 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 4 & 12 & 6 \\ 12 & 36 & 18 \\ 6 & 18 & 9 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 76 & 0 & 174 \\ 0 & 20 & 10 \\ 174 & 10 & 451 \end{pmatrix}$$

$$l = -250; \quad m = -30; \quad n = -635.$$

За векторы \mathfrak{G} и \mathfrak{G}' выберем те, которые идут в вершины, в которых сходятся ребра со значками $-54, -22.0$.

В соответствии с тем, что у приведенных символов, соответствующих нашим уравнениям (1) и (2), мы получили на соответственных вершинах векторы $-3\ 300$ и $3\ 000$ и следовательно (после сокращения на 3) соответствующими окажутся точки с проекциями $1\ 100$ и $1\ 000$, мы должны уравнение (1) преобразовать при помощи подстановки $y = -x^2 + x$ и тогда, если области тождественны, то преобразованное уравнение и уравнение (2) должны переходить друг в друга подстановкой $y_1 = y + k$, так как проекции их корней должны совпадать. Узнать, преобразуются ли два уравнения друг в друга подстановкой $y_1 = y + k$, совершенно просто. (В нашем примере $k = 3$.)

Таким образом указанный способ дает возможность общую задачу, обратную задаче Чирнгаузена, заменить такой же задачей для простейшего случая $y_1 = y + k$.

После обработки таблицы областей, указанной в п. 17, при помощи этого способа получается окончательная таблица всех областей с дискриминантами $< L$, в которой ни одна область наверное не повторена дважды.

Для полноты таблицы интересно определить группы Галуа всех этих областей.

19. О группах Галуа уравнений 4-й степени. Неприводимые уравнения 4-й степени могут иметь своей группой Галуа либо симметрическую группу 4-й степени \mathfrak{S} , либо знакопеременную \mathfrak{A} , либо группу 8-го порядка \mathfrak{G} , либо циклическую группу \mathfrak{C} , либо Vierergruppe \mathfrak{V} . Имеют место следующие теоремы.

Теорема 1. Группа Галуа уравнения 4-й степени является делителем знакопеременной группы тогда и только тогда, когда дискриминант есть полный квадрат.

Теорема 2. Группа Галуа уравнения 4-й степени является делителем группы 8-го порядка тогда и только тогда, когда кубическая резольвента этого уравнения имеет рациональный корень.

Теорема 3. Уравнение 4-й степени имеет группой Галуа делителя Vierergruppe тогда и только тогда, когда кубическая резольвента этого уравнения имеет три рациональных корня.

(Доказательство см. например Н. Г. Чеботарев «Основы теории Галуа», часть 1, ОНТИ, ГТТИ, 1934 г.)

Теорема 4. Уравнение 4-й степени имеет группой Галуа делителя циклической группы тогда и только тогда, когда корни кубической резольвенты r_2 и r_3 рационально выражаются через $\sqrt{r_1}$, если $r_1 \neq 0$ рациональный ее корень, и рационально выражаются через $\sqrt{r_2 r_3}$, если $r_1 = 0$ (замечание Д. К. Фаддеева).

а) Если $r_1 \neq 0$ и есть число рациональное, то нетрудно видеть, что группе \mathfrak{S} в точности принадлежит

$$(x_1 + x_2 - x_3 - x_4)(x_1 - x_2)(x_3 - x_4) = \frac{\sqrt{r_1}}{4}(r_2 - r_3),$$

и так как $r_2 + r_3$ есть число рациональное, то r_2 и r_3 рационально выражаются через $\sqrt{r_1}$.

Обратно, если r_2 и r_3 рационально выражаются через $\sqrt{r_1}$, причем r_1 число рациональное $\neq 0$, то $r_2 = a + b\sqrt{r_1}$ и $r_3 = a - b\sqrt{r_1}$.

Следовательно

$$(x_1 + x_2 - x_3 - x_4)(x_1 - x_2)(x_3 - x_4) = \frac{\sqrt{r_1}}{4} 2b\sqrt{r_1},$$

т. е. рациональное число и не меняется только подстановками группы \mathfrak{S} .

б) Если $r_1 = 0$, то группе \mathfrak{S} в точности принадлежит

$$x_1 x_3 (x_1^3 - x_3^3) = \frac{r_2 - r_3}{64} \sqrt{r_2 r_3}.$$

(В рассматриваемом случае

$$x_1 + x_2 - x_3 - x_4 = 0$$

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 0$$

и следовательно

$$x_1 = x_2, \quad x_3 = x_4.)$$

Следовательно r_2 и r_3 рационально выражаются через $\sqrt{r_2 r_3}$.

Обратно, если r_2 и r_3 рационально выражаются через $\sqrt{r_2 r_3}$, то $r_2 = a + b\sqrt{r_2 r_3}$, $r_3 = a - b\sqrt{r_2 r_3}$.

Следовательно

$$x_1 x_2 (x_1^3 - x_3^3) = 2b\sqrt{r_1 r_2} \cdot \sqrt{r_1 r_2},$$

т. е. рациональное число и не меняется только подстановками группы \mathfrak{S} .

















В составленной нами таблице представлены уравнения с различными группами Галуа, кроме знакопеременной.

















Уравнения с этой группой определяют алгебраические области, дискриминаты которых превышают $2 \cdot 4^6$.









Приведем однако примеры:

1) Уравнение $x^4 - 7x^2 + 3x + 1 = 0$, дискриминант $= 3^2 \cdot 61^2$.

2) Уравнение $x^4 - x^3 - 7x^2 + x + 9 = 0$, дискриминант $= 163^2$ имеют группой Галуа знакопеременную группу.

Дискриминант области Ω	Коэффициенты уравнения $x^4 + mx^3 + nx^2 + px + q = 0$	Базис	Дискриминант подобласти	Группа	Приведенный символ и решетка Браве Ω
$725 = 5^2 \cdot 29$	$-1, -3, 1, 11$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m^6
$1125 = 3^2 \cdot 5^3$	$-1, -4, 4, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_q^r
$1600 = 2^6 \cdot 5^2$	$0, -6, 0, 4$	$\left[1, \rho, \frac{\rho^2}{2}, \frac{\rho^3}{2}\right]$	5, 8, 40	\mathcal{B}	 Γ_o^8
1957	$0, -4, 1, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathcal{S}	 Γ_t
$2000 = 2^4 \cdot 5^3$	$0, -5, 0, 5$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_g
$2048 = 2^{11}$	$0, -4, 0, 2$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	8	\mathcal{G}	 Γ_k
$2225 = 5^2 \cdot 89$	$-1, -5, 2, 4$	$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 + \rho^2 + \rho}{2}\right]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m^8
$2304 = 2^8 \cdot 3^2$	$0, -4, 0, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	8, 12, 24	\mathcal{B}	 Γ_h
$2525 = 5^2 \cdot 101$	$-2, -4, 5, 5$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m^8
$2624 = 2^6 \cdot 41$	$-2, -3, 2, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	8	\mathcal{G}	 Γ_m^8
2777	$-1, -4, 1, 2$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathcal{S}	 Γ_t
$3600 = 2^4 \cdot 3^2 \cdot 5^2$	$-2, -7, 8, 1$	$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 + 2\rho^2 + \rho - 3}{7}\right]$	5, 12, 60	\mathcal{B}	 Γ_o^8
3981	$-1, -4, 2, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathcal{S}	 Γ_t
$4205 = 5 \cdot 29^2$	$-1, -5, -1, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	29	\mathcal{G}	 Γ_{h1}^8
$4225 = 5^2 \cdot 13^2$	$0, -9, 0, 4$	$\left[1, \rho, \frac{\rho^2 + \rho}{2}, \frac{\rho^3 + \rho + 2}{2}\right]$	5, 13, 65	\mathcal{B}	 Γ_o^r
$4352 = 2^8 \cdot 17$	$0, -6, 4, 2$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	8	\mathcal{G}	 Γ_m^6

Дискриминант области Ω	Коэффициенты уравнения $x^4 + mx^3 + nx^2 + px + q = 0$	Базис	Дискриминант подобласти	Группа	Приведенный символ и решетка Бравэ Ω
$4\ 400 = 2^4 \cdot 5^2 \cdot 11$	$0, -7, 0, 11$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m
$4\ 525 = 5^2 \cdot 181$	$-1, -7, 3, 9$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m^θ
$4\ 752 = 2^4 \cdot 3^3 \cdot 11$	$-2, -3, 4, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	12	\mathcal{G}	 Γ_m^θ
$4\ 913 = 17^3$	$-1, -6, 1, 1$	$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 + 1}{2}\right]$	17	\mathcal{G}	 Γ_k^r
$5\ 125 = 5^3 \cdot 41$	$-2, -6, 7, 11$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m^θ
$5\ 225 = 5^2 \cdot 209$	$-1, -8, 1, 11$	$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 + 1}{2}\right]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m^θ
$5\ 725 = 5^2 \cdot 229$	$-1, -8, 6, 11$	$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 + \rho + 1}{3}\right]$	5	\mathcal{G}	 Γ_m^θ
$5\ 744 = 2^4 \cdot 359$	$0, -5, 2, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathcal{G}	 Γ_t
$6\ 125 = 5^3 \cdot 7^2$	$-1, -9, 9, 11$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathcal{G}	 Γ_q^r
$6\ 224 = 2^4 \cdot 389$	$-2, -4, 2, 2$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathcal{G}	 Γ_t
6 809	$0, -5, 1, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathcal{G}	 Γ_t
$7\ 053 = 3 \cdot 2 \cdot 351$	$-2, -4, 3, 3$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathcal{G}	 Γ_t
$7\ 056 = 2^4 \cdot 3^2 \cdot 7^2$	$0, -5, 0, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	12, 21, 28	\mathfrak{B}	 Γ_o^θ
$7\ 168 = 2^{10} \cdot 7$	$0, -6, 0, 7$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	8	\mathcal{G}	 Γ_m
$7\ 225 = 5^2 \cdot 17^2$	$0, -11, 0, 9$	$\left[1, \rho, \frac{\rho^2 + \rho + 1}{2}, \frac{\rho^3 - 2\rho + 3}{6}\right]$	5, 17, 85	\mathfrak{B}	 Γ_o^r
$7\ 232 = 2^6 \cdot 113$	$-2, -5, 4, 4$	$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 + \rho}{2}\right]$	8	\mathcal{G}	 Γ_m^θ

Дискриминант области Ω	Коэффици- енты уравне- ния $x^4 +$ $mx^3 + nx^2 +$ $+ px + q = 0$	Базис	Дис- кри- минант подоб- ласти	Группа	Приведенный символ и ре- шетка Бравэ Ω
$7\,260 = 2^2 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 11^2$	$-4, -7, 8, -2$	$[1, \rho, \rho^2; \rho^3]$	—	\mathfrak{S}	 Γ_t
$7\,488 = 2^6 \cdot 3^2 \cdot 13$	$-2, -4, 2, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	12	\mathfrak{U}	 Γ_m^b
7 537	$-1, -5, 4, 3$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathfrak{S}	 Γ_t
$7\,600 = 2^4 \cdot 5^2 \cdot 19$	$0, -9, 0, 19$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	5	\mathfrak{U}	 Γ_m
$7\,625 = 5^3 \cdot 61$	$-1, -9, 4, 16$	$\left[1, \rho, \rho^2, \frac{\rho^3 - \rho^2 - \rho}{4} \right]$	5	\mathfrak{U}	 Γ_m^b
$8\,000 = 2^8 \cdot 5^3$	$0, -10, 0, 20$	$\left[1, \rho, \frac{\rho^2}{2}, \frac{\rho^3}{2} \right]$	5	\mathfrak{U}	 Γ_q
8 069	$-1, -5, 5, 1$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	—	\mathfrak{S}	 Γ_t
$8\,112 = 2^4 \cdot 3 \cdot 13^2$	$0, -5, 0, 3$	$[1, \rho, \rho^2, \rho^3]$	13	\mathfrak{U}	 Γ_m

B. DELAUNAY, J. SOMINSKI et K. BILLEVITCH. TABLE DES CORPS ALGÈ-
BRIQUES TOTALEMENT RÉELS DU QUATRIÈME DEGRÉ.

RÉSUMÉ

Nous donnons ici une table de tous les corps totalement réels du quatrième degré, dont les discriminants sont plus grands que 8112. Une introduction détaillée, qui précède cette table explique la méthode géométrique qui nous a permis de la calculer. Dans ce but nous étions obligés d'introduire, entre autre, une notation nouvelle: la projection d'un corps algébrique parallèlement à l'un de ses sous-corps.

Il nous semble que cet ouvrage peut aussi servir d'introduction aux mémoires «Sur la géométrie de la théorie de Galois» de M. D. Faddéeff et de l'un des auteurs de cet ouvrage-ci. Ces mémoires vont paraître prochainement.

SUR LA CLASSIFICATION DES FORMES CUBIQUES

Par O. ŽITOMIRSKY

(Présenté par I. Vinogradov, de l'Académie)

Le problème de la classification des formes cubiques fut abordé pour la première fois par Eisenstein (1), qui en découvrit le rapport intime au problème de la triPLICATION des formes quadratiques. Arndt (2) donna ensuite une solution complète des problèmes posés par Eisenstein.

Je dois à B. N. Delaunay l'indication qu'il y aurait intérêt à trouver une explication géométrique de ce rapport remarquable entre les deux problèmes. Il ne s'agissait d'ailleurs que de relier l'interprétation géométrique des formes cubiques développée par B. N. Delaunay lui-même (3) à l'interprétation géométrique de la composition des formes quadratiques donnée depuis longtemps par Klein (4). La solution que je suis parvenu à trouver semble présenter quelque intérêt à cause de certains rapprochements nouveaux qu'elle établit entre l'Algèbre, l'Arithmétique et la Géométrie.

§ 1. Dans le mémoire cité, B. N. Delaunay se restreint à la considération des formes cubiques irréductibles, parce que c'est dans ce cas seulement que les anneaux de nombres correspondants sont cubiques. Mais cette restriction n'est plus nécessaire pour la théorie de la classification des formes cubiques. Sans restreindre la généralité des résultats il suffit de supposer les discriminants des formes cubiques considérées différents de zéro. Pour ce cas plus général la théorie de B. N. Delaunay exige quelques modifications légères que nous allons maintenant rapidement exposer. Étant donnée une classe φ de formes cubiques à coefficients entiers et à discriminant d différent de zéro, on peut d'une infinité de manières en choisir une forme représentante

$$f(X, Y) = a_0 X^3 + a_1 X^2 Y + a_2 X Y^2 + a_3 Y^3,$$

dont les coefficients extrêmes a_0, a_3 soient différents de zéro.

Soient α, β, γ les racines de l'équation $f(U, 1) = 0$ prises dans un ordre fixe quelconque, et posons

$x_1 = a_0 \alpha, y_1 = a_0 \beta, z_1 = a_0 \gamma; x_2 = -a_3 : \alpha, y_2 = -a_3 : \beta; z_2 = -a_3 : \gamma.$ (1)
Les nombres x_1, y_1, z_1 et x_2, y_2, z_2 sont respectivement les racines des équations

$$V^3 + a_1 V^2 + a_0 a_2 V + a_0^2 a_3 = 0, V^3 - a_2 V^2 + a_3 a_1 V - a_3^2 a_0 = 0$$

liées deux à deux par les relations

$$x_1x_2 = y_1y_2 = z_1z_2 = -a_0a_3.$$

Ce sont donc des nombres entiers algébriques du troisième degré au plus. A tout couple de valeurs entières et rationnelles des variables X, Y faisons correspondre la série des points dont les coordonnées par rapport à un système fixe d'axes rectangulaires $Oxyz$ sont

$$x = x_1X + x_2Y + Z, \quad y = y_1X + y_2Y + Z, \quad z = z_1X + z_2Y + Z, \quad (2)$$

où l'on fait Z parcourir la série des valeurs $\dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots$. En attribuant aux variables X, Y toutes les valeurs entières et rationnelles possibles on obtient un système de points que nous appellerons le système A . Prenons pour définition de l'addition et de la multiplication des points les formules

$$(x, y, z) + (x', y', z') = (x + x', y + y', z + z'), \\ (x, y, z)(x', y', z') = (xx', yy', zz').$$

L'origine O jouera alors le rôle du zéro et le point $(1, 1, 1)$ celui de l'unité. Nous allons voir que par rapport aux opérations ainsi définies le système A est un anneau. Pour plus de bréveté nous allons employer la notation vectorielle. Posons

$$\mathbf{r} = (x, y, z), \quad \mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1), \quad \mathbf{r}_2 = (x_2, y_2, z_2), \quad \mathbf{e} = (1, 1, 1). \quad (3)$$

Les points du système A seront alors

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_1X + \mathbf{r}_2Y + \mathbf{e}Z,$$

où X, Y, Z sont des nombres entiers et rationnels quelconques. Il suffira de vérifier que le système A se reproduit par la multiplication. La définition des points $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ se traduit par les formules

$$\mathbf{r}_1^3 + a_1\mathbf{r}_1^2 + a_0a_2\mathbf{r}_1 + a_0^2a_3\mathbf{e} = 0, \quad \mathbf{r}_2^3 - a_2\mathbf{r}_2^2 + a_3a_1\mathbf{r}_2 - a_3^2a_0\mathbf{e} = 0, \quad \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 = -a_0a_3.$$

On en tire la table de multiplication

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1^2 &= -a_1\mathbf{r}_1 + a_0\mathbf{r}_2 - a_0a_2\mathbf{e} \\ \mathbf{r}_2^2 &= a_3\mathbf{r}_1 + a_2\mathbf{r}_2 - a_3a_1\mathbf{e} \\ \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 &= -a_0a_3\mathbf{e} \end{aligned}$$

qui démontre bien la propriété qu'il s'agissait de vérifier. Il est évident de plus que l'anneau A contient l'unité \mathbf{e} .

Ajoutons que l'anneau A est un réseau à trois dimensions, dont $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e})$ est une base. En effet le volume du parallélépipède dont $O, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e}$ sont quatre sommets consécutifs est égal au déterminant

$$\Delta = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix}.$$

Or le carré de ce déterminant est égal à $-d$, donc il est différent de zéro, ce qui démontre la propriété énoncée. Ajoutons encore que la base $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e})$ possède les deux propriétés suivantes:

1° elle contient le point-unité \mathbf{e} ; 2° le produit des deux points restants $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ est un point entier rationnel $-a_0a_3\mathbf{e}$ différent du point-zéro. On appelle une telle base unitaire et normale.

§ 2. Soit maintenant

$$f' = a'_0X^3 + a'_1X^2Y + a'_2XY^2 + a'_3Y^3$$

une autre forme représentante de la même classe qui satisfait aux conditions $a'_0 \neq 0$, $a'_3 \neq 0$, et soit

$$X = aX' + bY', \quad Y = cX' + dY' \quad (ad - bc = 1)$$

une substitution qui transforme f en f' . Calculons les points $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ correspondant à la forme f' , en ayant soin de prendre les racines α', β', γ' de l'équation $f'(U', 1) = 0$ dans un ordre correspondant à celui qu'on a précédemment adopté pour les racines α, β, γ de l'équation $f(U, 1) = 0$. On aura alors après un calcul facile

$$\mathbf{r}'_1 = a\mathbf{r}_1 + b\mathbf{r}_2 + m\mathbf{e}, \quad \mathbf{r}'_2 = b\mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_2 + n\mathbf{e},$$

où m et n sont des nombres entiers et rationnels. On en tire

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r}'_1 X + \mathbf{r}'_2 Y' + \mathbf{e}Z' = \mathbf{r}_1 X + \mathbf{r}_2 Y + \mathbf{e}(mX' + nY' + Z').$$

Il n'y a qu'à poser

$$Z = mX' + nY' + Z'$$

pour avoir $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$. Comme les variables X', Y', Z' prennent toutes les valeurs entières et rationnelles pour l'ensemble des valeurs entières et rationnelles des variables X, Y, Z on voit que les formes f et f' déterminent le même anneau A , pourvu qu'on prenne les racines des équations $f(U, 1) = 0$ et $f'(U', 1) = 0$ dans des ordres correspondants. En d'autres termes, l'anneau A dépend non pas du choix de la forme représentante f de la classe φ mais de la classe elle-même et du choix de l'ordre des racines α, β, γ de l'une quelconque des équations $f(U, 1) = 0$.

A un même point \mathbf{r} de l'anneau il correspond une infinité de ternes des valeurs de X, Y, Z , suivant le choix de la forme représentante f . Mais les raisonnements précédents montrent que les valeurs des différentes formes représentantes sont les mêmes pour les valeurs de X, Y qui correspondent à un même point de l'anneau A . Tout point de l'anneau A correspond donc à un certain nombre représentable par la classe φ . L'analogie aux réseaux dont on se sert pour représenter les classes de formes quadratiques est évidente, mais il faut remarquer que dans le cas actuel un nombre représentable par la classe φ correspond toujours à toute la série infinie des points (2), située sur une droite parallèle à la droite $O\mathbf{e}$.

En permutant les racines α, β, γ on obtient six anneaux $A, A', A'', \bar{A}, \bar{A}', \bar{A}''$ dont les points correspondant à une même terne des valeurs de X, Y, Z sont

$$\begin{aligned} \mathbf{r} &= (x, y, z), \quad \mathbf{r}' = (y, z, x), \quad \mathbf{r}'' = (z, x, y), \\ \bar{\mathbf{r}} &= (x, z, y), \quad \bar{\mathbf{r}}' = (y, x, z), \quad \bar{\mathbf{r}}'' = (z, y, x). \end{aligned}$$

Les points $\mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'', \bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{r}}', \bar{\mathbf{r}}''$ se permutent quand on les soumet à des rotations de 120° autour de l'axe $O\mathbf{e}$ ou à des symétries par rapport aux plans $xO\mathbf{e}, yO\mathbf{e}, zO\mathbf{e}$. Il en est donc de même des anneaux $A, A', A'', \bar{A}, \bar{A}', \bar{A}''$.

En résumé, nous avons le résultat suivant: une classe de formes cubiques à coefficients entiers et rationnels dont le discriminant est différent de zéro détermine six anneaux de points à trois dimensions qui se permutent quand on les soumet à des rotations de 120° autour de l'axe $O\mathbf{e}$ ou à des symétries par rapport aux plans $xO\mathbf{e}, yO\mathbf{e}, zO\mathbf{e}$.

§ 3. Réciproquement, étant donné un anneau de points A à trois dimensions contenant l'unité e on peut en choisir une base unitaire $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e})$ d'une infinité de manières. Soit

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1^2 &= h_1\mathbf{r}_1 + h_2\mathbf{r}_2 + h\mathbf{e}, \\ \mathbf{r}_2^2 &= k_1\mathbf{r}_1 + k_2\mathbf{r}_2 + k\mathbf{e}, \\ \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 &= l_1\mathbf{r}_1 + l_2\mathbf{r}_2 + l\mathbf{e},\end{aligned}\tag{4}$$

la table de multiplication qui correspond à une telle base. En comparant les deux expressions de $\mathbf{r}_1^2\mathbf{r}_2$ qu'on obtient en multipliant la première des équations (4) par \mathbf{r}_2 et la dernière par \mathbf{r}_1 , ainsi que les deux expressions de $\mathbf{r}_2^2\mathbf{r}_1$ qu'on obtient d'une manière analogue, on trouve les relations

$$\begin{aligned}h &= h_2(l_1 - k_2) - l_2(h_1 - l_2), \\ k &= k_1(l_2 - h_1) - l_1(k_2 - l_1), \\ l &= h_2k_1 - l_1l_2.\end{aligned}$$

Il est toujours possible, et cela d'une seule manière, de remplacer la base $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e})$ par une base parallèle $(\mathbf{r}_1 + p\mathbf{e}, \mathbf{r}_2 + q\mathbf{e}, \mathbf{e})$ telle que le produit

$$(\mathbf{r}_1 + p\mathbf{e})(\mathbf{r}_2 + q\mathbf{e}) = (l_1 + q)\mathbf{r}_1 + (l_2 + p)\mathbf{r}_2 + (l + pq)\mathbf{e}$$

serait un point rationnel; on doit prendre $p = -l_2$, $q = -l_1$. Mais la base obtenue ne sera normale que quand le cas où

$$l + pq = l + l_1l_2 = h_2k_1$$

est différent de zéro. Il est aisé de trouver la signification géométrique de la relation $h_2k_1 = 0$. Elle entraîne l'une au moins des deux relations $\mathbf{r}_1^2 = h_1\mathbf{r}_1 + h\mathbf{e}$, $\mathbf{r}_2^2 = k_2\mathbf{r}_2 + k\mathbf{e}$. La première exige que les trois coordonnées x_1, y_1, z_1 , satisfassent à une même équation du second degré $U^2 = h_1U + h$. Or cela ne peut avoir lieu que dans le cas où deux au moins des trois coordonnées x_1, y_1, z_1 , sont égales; ce qui revient à dire que le point \mathbf{r}_1 est situé dans l'un des plans $xO\mathbf{e}$, $yO\mathbf{e}$, $zO\mathbf{e}$. Les mêmes raisonnements s'appliquent à la seconde relation. Pour qu'il existe une base normale $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e})$ parallèle à la base unitaire $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e})$ il suffit donc de choisir les points $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ en dehors des plans $xO\mathbf{e}$, $yO\mathbf{e}$, $zO\mathbf{e}$, ce qui est évidemment possible d'une infinité de manières. En changeant les notations nous pouvons supposer que la base $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{e})$ elle-même soit normale. La table (4) prend alors une forme plus simple

$$\begin{aligned}\mathbf{r}_1^2 &= h_1\mathbf{r}_1 + h_2\mathbf{r}_2 - h_2k_2\mathbf{e} \\ \mathbf{r}_2^2 &= k_1\mathbf{r}_1 + k_2\mathbf{r}_2 - h_1k_1\mathbf{e} \\ \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 &= h_2k_1\mathbf{e}.\end{aligned}$$

On en déduit les relations

$$\mathbf{r}_1^3 - h_1\mathbf{r}_1^2 + h_2k_2\mathbf{r}_1 - h_2^2k_1\mathbf{e} = 0, \quad \mathbf{r}_2^3 - k_2\mathbf{r}_2^2 + k_1h_1\mathbf{r}_2 - k_1^2h_2\mathbf{e} = 0, \quad \mathbf{r}_1\mathbf{r}_2 = h_2k_1\mathbf{e}.$$

Les deux premières montrent que x_1, y_1, z_1 , et x_2, y_2, z_2 sont respectivement les racines des équations

$$V^3 - h_1V^2 + h_2k_2V - h_2^2k_1 = 0, \quad V^3 - k_2V^2 + k_1h_1V - k_1^2h_2 = 0.$$

La troisième montre qu'on peut poser

$$x_1 = h_2\alpha, \quad y_1 = h_2\beta, \quad z_1 = h_2\gamma; \quad x_2 = k_1:\alpha, \quad y_2 = k_1:\beta; \quad z_2 = k_1:\gamma \tag{5}$$

et la substitution de ces expressions dans les équations précédentes montre que α, β, γ sont les racines de l'équation

$$h_2 U^3 - h_1 U^2 + k_2 U - k_1 = 0.$$

En posant

$$f(X, Y) = h_2 X^3 - h_1 X^2 Y + k_2 X Y^2 - k_1 Y^3,$$

on pourra écrire l'équation précédente sous la forme $f(U, 1) = 0$, et les expressions (5) montrent alors que l'anneau A est l'un des anneaux déterminés par la classe de formes cubiques dont la forme $f(X, Y)$ est une forme représentante.

On a donc le résultat suivant, réciproque du précédent: un anneau de point à trois dimensions détermine d'une manière univoque la classe de formes cubiques, dont il peut être déduit par le procédé du § 1.

§ 4. Dans la suite nous ne considérons que les formes cubiques dont le second et le troisième coefficients sont divisibles par 3. C'est le cas considéré par Einstein et Arndt, et on doit remarquer que dans le cas général leurs théorèmes perdent beaucoup de leur élégance.

Pour appliquer les résultats précédents à ce cas particulier on n'aura qu'à remplacer dans les formules précédentes a_1, a_2 par $3a_1, 3a_2$.

La restriction que nous imposons ainsi aux formes f entraîne une restriction correspondante pour les anneaux A . Des équations (1) et (2) on tire

$$x + y + z = -3a_1 X + 3a_2 Y + 3Z.$$

Les points d'un anneau A se répartissent donc entre les plans

$$x + y + z = 3n,$$

où n est entier et rationnel. Ces plans sont évidemment perpendiculaires à la droite Oe en les points ne et il en passe un par chacun de ces points. Chacun de ces plans porte un réseau, composé de points de l'anneau A , et la connaissance d'un seul de ces réseaux, celui du plan $x + y + z = 0$ par exemple, suffit pour déterminer l'anneau entier; on n'a qu'à le projeter parallèlement à la droite Oe sur tous les plans restants. Nous désignerons ce réseau par R .

Un anneau A étant maintenant symétrique par rapport à la droite Oe , les six anneaux $A, A', A'', \bar{A}, \bar{A}', \bar{A}''$ se permutent déjà quand on les soumet à des rotations de 60° autour de cette droite.

§ 5. Remarquons maintenant que les points de l'anneau A , à l'exception des points ne , ne sont réels que pour $d < 0$. Dans le cas $d > 0$, il n'y a qu'une seule des racines α, β, γ qui soit réelle, les deux autres étant imaginaires conjuguées. Il en est donc de même des coordonnées x, y, z des points de l'anneau. Dans la suite c'est la racine α et les coordonnées x que nous supposerons réelles. Les permutations de la racine α avec les racines β, γ étant ainsi exclues, on n'aura à considérer que les deux anneaux A, \bar{A} au lieu des six anneaux $A, A', A'', \bar{A}, \bar{A}', \bar{A}''$. Or on peut remplacer les anneaux A, \bar{A} par des systèmes de points réels au moyen de la transformation affine imaginaire

$$x' = x, \quad y' = \frac{1}{2}(y + z), \quad z' = \frac{1}{2i}(y - z), \quad (6)$$

dont le déterminant est égal à $-\frac{1}{2} \neq 0$. Les anneaux A, \bar{A} se transforment en deux réseaux de points réels à trois dimensions, symétriques par rapport au plan Oxy . Ce plan n'est d'ailleurs que la position nouvelle

de leur plan de symétrie antérieur xOe car la position nouvelle du point $e = (1, 1, 1)$ est le point $e' = (1, 1, 0)$ situé sur la bissectrice des axes Ox, Oy . On peut considérer les deux réseaux comme des anneaux en prenant le point e' pour point-unité et en transformant la règle de multiplication au moyen des formules (6). Si l'on convient de désigner un point par $(x', y' + iz')$ au lieu de (x', y', z') la règle transformée sera

$$(x', y' + iz') (x'', y'' + iz'') = [x'x'', (y' + iz') (y'' + iz'')].$$

Les positions nouvelles des plans $x + y + z = 3n$ sont les plans $x + 2y = 3n$, qui sont perpendiculaires au plan $Oxy \equiv xOe'$ mais non à la droite Oe' . Dans la suite nous écrirons x, y, z, e, \dots au lieu de x', y', z', e', \dots

§ 6. On peut encore simplifier la représentation géométrique obtenue d'une classe de formes cubiques. Comme la transformation du § 1 de la base de l'anneau A qui correspond à un changement de la forme représentante de la classe φ est de déterminant $+1$, elle ne change pas l'orientation de la terne des vecteurs de la base. Cette orientation ne dépend donc pas du choix de la base et peut être regardée comme une propriété de l'anneau A lui-même. On peut réduire le nombre des anneaux qui représentent la classe φ en se bornant à ceux d'entre eux qui ont une orientation donnée, qu'on peut d'ailleurs choisir à volonté. Dans le cas $d > 0$ il ne reste qu'un seul anneau que nous désignerons par A . Dans le cas $d < 0$ il reste trois anneaux qui se permutent quand on les soumet à des rotations de 60° autour de Oe ; nous les désignerons par A, A', A'' .

§ 7. Soient

$$\begin{aligned} f &= a_0X^3 + 3a_1X^2Y + 3a_2XY^2 + a_3Y^3, \\ F &= -H = b_0X^2 + b_1XY + b_2Y^2, \\ Q &= c_0X^3 + 3c_1X^2Y + 3c_2XY^2 + c_3Y^3, \\ D &= b_1^2 - 4b_0b_2 \end{aligned}$$

une forme cubique à coefficients a_i entiers et rationnels, son covariant quadratique, son covariant cubique, et le discriminant commun de f et F . Les expressions des coefficients b_i, c_i sont

$$\begin{aligned} b_0 &= a_1^2 - a_0a_2, \quad b_1 = a_1a_2 - a_0a_3, \quad b_2 = a_2^2 - a_1a_3, \\ c_0 &= -a_0b_1 + 2a_1b_0, \quad c_1 = a_1b_1 - 2a_0b_2, \quad c_2 = -a_2b_1 + 2a_3b_0, \quad c_3 = a_3b_1 - 2a_2b_2. \end{aligned}$$

Pour ne pas revenir à ces formules nous en tirerons tout de suite les conséquences qui nous seront nécessaires plus tard. Soit $\sigma > 0$ le diviseur de la forme $F = (b_0, b_1, b_2)$, et soit $F' = (b'_0, b'_1, b'_2)$ la forme primitive correspondante, de sorte qu'on a $F = \sigma F'$, $b_i = \sigma b'_i$. Les c_i seront alors tous divisibles par σ , et en posant $Q = \sigma Q'$, $c_i = \sigma c'_i$ on aura pour les c_i les expressions

$$c'_0 = -a_0b'_1 + 2a_1b'_0, \quad c'_1 = a_1b'_1 - 2a_0b'_2, \quad c'_2 = -a_2b'_1 + 2a_3b'_0, \quad c'_3 = a_3b'_1 - 2a_2b'_2.$$

Si la forme F' est de première espèce (b'_i pair) les c'_i sont tous pairs. Si la forme F' est de seconde espèce (b'_i impair) les c'_i sont pairs ou impairs en même temps que les a_i correspondants, de sorte que les coefficients $c'_i - a_i$ de la forme $Q' - f$ sont tous pairs. Le discriminant D est divisible par σ^2 et nous poserons $D = \sigma^2 D'$. Ce sont là les conséquences dont nous aurons besoin dans la suite.

§ 8. Voici maintenant la construction géométrique qui relie la théorie de B. N. Delaunay à celle de Klein. Projetons parallèlement à la droite Oe tous les points d'un anneau A sur le plan $x + y + z = 0$ ($D < 0$) ou $x + 2y = 0$ ($D > 0$). En projection on obtiendra le réseau R dont on

a parlé dans le § 4. Considérons d'abord le cas $D < 0$. Soit ρ la projection d'un point quelconque $\mathbf{r} = (x, y, z)$ et $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ celles des points

$$\mathbf{a}_1 = (3, 0, 0), \quad \mathbf{a}_2 = (0, 3, 0), \quad \mathbf{a}_3 = (0, 0, 3).$$

Les points $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ sont les sommets d'un triangle équilatère dont le centre coïncide avec l'origine O du système d'axes $Oxyz$. On peut donc les considérer comme les affixes des nombres complexes $1, \varepsilon, \varepsilon^2$ ($\varepsilon = \frac{-1 + i\sqrt{3}}{2}$) par rapport à un système de coordonnées, qui est complètement déterminé par cette convention même. Comme on a toujours $\mathbf{r} = \frac{1}{3}(\mathbf{a}_1x + \mathbf{a}_2y + \mathbf{a}_3z)$ on voit que le point ρ sera alors l'afixe du nombre complexe

$$\xi = \frac{1}{3}(x + \varepsilon y + \varepsilon^2 z).$$

Le point symétrique $\bar{\rho}$ par rapport à l'axe réel est l'afixe du nombre complexe conjugué

$$\eta = \frac{1}{3}(x + \varepsilon^2 y + \varepsilon z).$$

En substituant les expressions (2) de x, y, z dans les expressions de ξ, η on trouve

$$\xi = \xi_1 X + \xi_2 Y, \quad \eta = \eta_1 X + \eta_2 Y,$$

où ξ_1, η_1 et ξ_2, η_2 sont les valeurs de ξ, η pour les points \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 ; les valeurs de ξ, η pour le point e sont naturellement nulles. En introduisant les variables ξ, η au lieu de X, Y , on trouve les expressions canoniques suivantes des formes f, F, Q et du discriminant D :

$$f = \frac{1}{\sqrt{D}}(\xi^3 - \eta^3), \quad F = \xi\eta, \quad Q = \xi^3 + \eta^3, \quad (7)$$

$$D = (\xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1)^2 (\sqrt{D} = \xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1).$$

L'expression $F = \xi\eta$ de la valeur de la forme F pour le point ρ montre immédiatement que le réseau R peut être considéré comme une représentation géométrique de Klein pour la classe Φ de formes quadratiques positives dont F est une forme représentante. Il en est évidemment de même pour les réseaux R', R'' qui sont les projections des anneaux A', A'' .

En résumé, une classe de formes cubiques détermine, dans le cas $D < 0$, les trois anneaux A, A', A'' ; les anneaux A, A', A'' déterminent les trois réseaux plans R, R', R'' ; les réseaux R, R', R'' déterminent une classe de formes quadratiques positives Φ . Une forme individuelle f de la classe φ détermine une base $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, e)$ pour chacun des anneaux A ; celle-ci détermine la base (ρ_1, ρ_2) du réseau plan R correspondant; cette dernière détermine la forme individuelle F de la classe Φ , qui est le covariant de la forme f . On voit que le procédé décrit rend intuitive la propriété de covariance de la forme F .

La correspondance entre les points \mathbf{r} et leurs projections équivaut à une correspondance entre les nombres entiers et rationnels représentables par les classes de formes φ et Φ . L'étude géométrique de cette correspondance à ce point de vue serait très intéressante, mais elle paraît difficile.

Dans le cas $D > 0$ on arrive à des résultats parfaitement analogues en introduisant dans le plan $x + 2y = 0$ le système de coordonnées ob-

liques, dont le point O est l'origine et les points $(1, -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2})$, $(1, -\frac{1}{2}, +\frac{\sqrt{3}}{2})$ sont les points unitaires des axes; (ξ, η) seront alors les coordonnées du point ρ et (η, ξ) celles du point $\bar{\rho}$ symétrique par rapport à la droite $\xi = \eta$. L'expression $F = \xi\eta$ montre que le réseau R peut être considéré comme une représentation géométrique de Klein pour la classe de formes indéterminées Φ .

§ 9. Les leçons citées de Klein étant très peu répandues, il convient de rappeler les principaux résultats qu'elles contiennent. Ces résultats se rapportent de plus au cas particulier des formes quadratiques primitives. Nous en donnerons donc quelques-uns, sous une forme un peu généralisée, en nous bornant à en esquisser les démonstrations. Celles-ci n'offrent d'ailleurs aucune difficulté sérieuse, surtout si l'on se donne la peine de consulter un mémoire de Arndt (5) sur la composition des formes. Voici les résultats dont nous aurons besoin.

1. Étant donnée une forme quadratique $F = b_0X^2 + b_1XY + b_2Y^2$ à coefficients entiers et rationnels dont le discriminant D est différent de zéro, on peut la décomposer d'une infinité de manières en deux facteurs linéaires

$$\xi = \xi_1X + \xi_2Y, \quad \eta = \eta_1X + \eta_2Y.$$

Dans le cas $D < 0$ on se restreint aux décompositions pour lesquelles ξ, η sont des nombres imaginaires conjugués. Soit $F = \xi\eta$ une première décomposition. Pour les valeurs entières et rationnelles de X, Y les affixes de ξ, η forment deux réseaux R, \bar{R} symétriques par rapport à l'axe réel. Pour une décomposition quelconque $F = \xi'\eta'$ qui satisfait à la restriction adoptée on aura $\xi' = e^{i\varphi}\xi, \eta' = e^{-i\varphi}\eta$, où φ est réel. On obtient les réseaux correspondants R', \bar{R}' par les rotations d'angles $\varphi, -\varphi$ des réseaux primitifs R, \bar{R} autour de l'origine. Les nouveaux réseaux sont donc directement égaux au réseaux primitifs et ils n'en diffèrent que par la position. En faisant abstraction de la position on peut dire que la forme F ne détermine que deux réseaux R, \bar{R} . On est libre de prendre pour représentation géométrique de la forme F l'un quelconque des deux réseaux, R par exemple, dans une position quelconque. Pour obtenir un réseau R' relatif à une forme F' qui provient de la forme F par la transformation $X = aX' + bY', Y = cX' + dY'$ il n'y a qu'à remplacer X, Y par X', Y' et ξ_1, ξ_2 par $\xi'_1 = a\xi_1 + c\xi_2, \xi'_2 = b\xi_1 + d\xi_2$ dans l'expression de ξ . Si $ad - bc$ est égal à 1, le nouveau réseau R' coïncide avec le réseau primitif. Le réseau R représente donc la classe entière Φ dont F est une forme représentante. Les nombres entiers et rationnels représentables par la classe Φ sont les valeurs de $\xi\eta$ pour les points du réseau R , c'est à dire les carrés des distances de ces points à l'origine. La valeur absolue du discriminant D est le carré de l'aire du parallélogramme fondamental du réseau R .

Dans le cas $D > 0$ on se restreint aux décompositions pour lesquelles ξ, η sont des nombres réels, et on les regarde comme des coordonnées rectilignes par rapport à un système fixe quelconque. Soit, comme dans le cas précédent, $\xi\eta$ une première décomposition de F . Pour les valeurs entières et rationnelles de X, Y les points $(\xi, \eta), (\eta, \xi)$ forment deux réseaux R, \bar{R} symétriques par rapport à la bissectrice des axes positifs. Pour une décomposition quelconque $\xi'\eta'$ on aura $\xi' = \pm e^\varphi \xi, \eta' = \pm e^{-\varphi} \eta$,

où φ est réel. Comme la position des réseaux correspondants R', \bar{R}' ne change pas lorsqu'on change simultanément les signes de ξ', η' , abstraction faite d'une permutation des points individuels, on obtient déjà tous les réseaux R', \bar{R}' en posant $\xi' = e^\varphi \xi$, $\eta' = e^{-\varphi} \eta$. Les deux transformations qui en résultent pour les réseaux R, \bar{R} sont deux transformations affines inverses qui conservent les axes et ne changent pas les aires. On les appelle rotations hyperboliques d'angles hyperboliques φ , $-\varphi$. En faisant abstraction des rotations hyperboliques, on peut dire que F ne détermine que deux réseaux R, \bar{R} . On peut prendre une position quelconque de l'un d'eux, R par exemple, pour représentation géométrique de F , et on vérifie comme dans le cas précédent que R peut être considéré comme la représentation géométrique de la classe entière Φ . Les nombres entiers et rationnels représentables par la classe Φ , qui sont les valeurs de $\xi\eta$ pour les points de R , sont des invariants par rapport aux rotations hyperboliques. On appelle les racines carrées de ces nombres les distances hyperboliques des points correspondants à l'origine. La distance hyperbolique d'un point à l'origine est réelle ou purement imaginaire suivant le couple d'angles verticaux, formés par les axes, qui contient ce point. Le discriminant D est le carré de l'aire du parallélogramme fondamental du réseau R .

On peut s'affranchir de l'indétermination qui provient de la possibilité de prendre pour représentation d'une classe Φ l'un quelconque des deux réseaux R, \bar{R} . On vérifie facilement que l'orientation de toutes les bases d'un réseau R relatives aux différentes formes de la classe Φ correspondante est la même. Il en est de même du réseau \bar{R} mais l'orientation de \bar{R} est opposée à celle de R . On peut donc convenir de prendre pour représentation d'une classe quelconque Φ celui des deux réseaux correspondants R, \bar{R} pour lequel l'orientation coïncide avec une orientation déterminée du plan, qu'on peut d'ailleurs choisir arbitrairement. Nous désignerons ce réseau par R .

2. On obtient tous les automorphismes du réseau R , c'est-à-dire toutes les rotations (et dans le cas $D > 0$ les rotations suivies de symétries par rapport à l'origine) qui le font coïncider avec sa position initiale, en posant $e^{i\varphi} = \frac{t+u\sqrt{D'}}{2}$ dans le cas $D < 0$ ou $\pm e^\varphi = \frac{t+u\sqrt{D'}}{2}$ dans le cas $D > 0$; D' est le discriminant de la classe primitive Φ' , dont Φ est une classe dérivée, et (t, u) sont toutes les solutions de l'équation Pellienne $t^2 - D'u^2 = 4$. On appelle φ l'angle Pellien. Les valeurs de φ sont toujours $\dots -2\varphi_0, -\varphi_0, 0, \varphi_0, 2\varphi_0, \dots$, où φ_0 correspond à la solution fondamentale (t_0, u_0) de l'équation Pellienne. Mais les positions correspondantes d'un point individuel du réseau ne sont toutes différentes que si D' est positif et non carré. Pour D' carré on a $\varphi_0 = 0$; donc, il n'y a qu'une seule position. Pour $D' < -3$ on a $\varphi_0 = \pi$; il y a deux positions symétriques par rapport à l'origine. Pour $D' = -3$ on a $\varphi_0 = \frac{\pi}{3}$; il y a six positions. Pour $D' = -1$ on a $\varphi_0 = \frac{\pi}{2}$; il y a quatre positions.

3. Les réseaux P, \bar{P} qui correspondent à la classe principale du discriminant D' sont directement égaux; on peut donc les faire coïncider. Le réseau P qu'on obtient ainsi est un anneau de points par rapport à la règle de multiplication

$$(\xi, \eta) (\xi', \eta') = (\xi\xi', \eta\eta').$$

Les nombres ξ, η sont les nombres entiers conjugués de l'anneau quadratique du discriminant D' , si D' n'est pas un carré; ils sont entiers et rationnels si D' est un carré. On appelle cette position du réseau la position normale.

4. Étant donnés deux réseaux R, R' tels que le rapport des discriminants correspondants D, D' est le carré d'un nombre rationnel, on peut en déduire un troisième réseau R'' par le procédé suivant, qu'on appelle composition des réseaux R, R' : on obtient tous les points de R'' en formant toutes les sommes possibles de tous les produits possibles d'un point de R et d'un point de R' , la multiplication s'effectuant au moyen de la règle précédente. Le discriminant D'' relatif au réseau R'' est le plus grand diviseur commun des nombres $\sigma'^2 D, \sigma^2 D'$, où σ, σ' désignent les diviseurs des classes Φ, Φ' représentées par les réseaux R, R' . La classe Φ'' représentée par le réseau R'' est la classe directement composée des classes Φ, Φ' d'après la définition de Gauss.

§ 10. Comme l'orientation des bases des réseaux R , qu'on obtient par la projection des anneaux A , dépend exclusivement de l'orientation des bases de ces anneaux eux-mêmes, on peut choisir l'orientation des anneaux A, A', A'' (pour $D < 0$) ou de l'anneau A (pour $D > 0$), dont on a parlé au § 5, de telle façon, que l'orientation des réseaux R, R', R'' (pour $D < 0$) ou du réseau R (pour $D > 0$) soit celle qu'on a choisi au § 9, I. A une classe cubique φ correspondra alors une classe unique quadratique Φ par l'intermédiaire de l'un quelconque des anneaux A, A', A'' (pour $D < 0$) ou de l'anneau A (pour $D > 0$), et du réseau R qui en est la projection.

§ 11. Soient A et R l'anneau et le réseau choisis pour servir d'intermédiaire entre les classes φ et Φ , et soit R_3 le réseau qu'on obtient en triplifiant le réseau R , s'est-à-dire en composant trois réseaux identiques au réseau R . Les nombres ξ_3, η_3 relatifs à un point du réseau R_3 ont la forme $\Sigma \xi \xi' \xi'', \Sigma \eta \eta' \eta''$, où ξ, ξ', ξ'' et η, η', η'' sont les nombres relatifs à trois points du réseau R . Un raisonnement analogue à celui dont on se sert pour la résolution des équations cubiques par la méthode de Lagrange suffit déjà pour démontrer que les nombres $3\xi_3, 3\eta_3$, qui sont évidemment entiers, sont du second degré au plus. Cela résulte du fait non moins évident que les nombres $3\xi_3, 3\eta_3$ se permutent seulement lorsqu'on permute les racines α, β, γ de l'équation $f(U, 1) = 0$ ainsi que les racines cubiques de l'unité $\varepsilon, \varepsilon^2$, dont ils sont des fonctions entières et rationnelles à coefficients entiers et rationnels. Mais il y en a plus que ça: non seulement les nombres $3\xi_3, 3\eta_3$ mais encore les nombres ξ_3, η_3 et même les nombres $\sigma^{-1}\xi_3, \sigma^{-1}\eta_3$ appartiennent à l'anneau quadratique du discriminant D' (en nous bornant pour le moment au cas où D' n'est pas un carré). Des formules (7) on tire l'identité

$$\xi^3 = \frac{1}{2} Q + \frac{1}{2} \sqrt{D'} f.$$

On en tire, en employant les notations du § 7,

$$\sigma^{-1}\xi^3 = \frac{1}{2} Q' + \frac{1}{2} \sqrt{D'} f \quad (\sqrt{D'} = \sigma^{-1}(\xi_1\eta_2 - \xi_2\eta_1)).$$

Posons

$$\xi = \xi_1 X + \xi_2 Y, \quad \xi' = \xi_1 X' + \xi_2 Y', \quad \xi'' = \xi_1 X'' + \xi_2 Y''.$$

En remplaçant $X^3, 3X^2Y, 3XY^2, Y^3$ respectivement par
 $XX'X'', \quad YX'X'' + XY'X'' + XX'Y'',$
 $XY'Y'' + YX'Y'' + YY'X'', \quad YY'Y''$

dans l'identité précédente on obtient l'identité

$$\sigma^{-1}\xi\xi'\xi'' = \frac{1}{2}\bar{Q}' + \frac{1}{2}\sqrt{D'}\bar{f},$$

qu'on peut encore mettre sous la forme

$$\sigma^{-1}\xi\xi'\xi'' = \frac{1}{2}(\bar{Q}' - \bar{f}) + \frac{1}{2}(1 + \sqrt{D'})\bar{f}.$$

Les expressions \bar{Q}' , \bar{f} sont des polaires mixtes des formes Q' , f ; les coefficients des termes correspondants sont c'_i , a_i . Les deux identités précédentes montrent donc (§ 7) que le nombre $\sigma^{-1}\xi\xi'\xi''$ appartient à l'anneau quadratique du discriminant D' , quelle que soit l'espèce de la classe primitive Φ' . On démontre de la même manière que le nombre $\sigma^{-1}\eta\eta'\eta''$ est le nombre conjugué du même anneau. Il en est évidemment de même des nombres

$$\sigma^{-1}\xi_3 = \Sigma\sigma^{-1}\xi\xi'\xi'', \quad \sigma^{-1}\eta_3 = \Sigma\sigma^{-1}\eta\eta'\eta''.$$

On voit donc que le réseau $\sigma^{-1}R_3$, homothétique au réseau R_3 par rapport à l'origine, appartient dans la position normale au réseau principal P du discriminant D' . Dans le cas où D' est un carré, l'anneau quadratique dégénère en un anneau rationnel, mais la conclusion géométrique précédente subsiste.

Soit $\Delta = \sqrt{|D'|}$ l'aire du parallélogramme fondamental du réseau \bar{R}' relatif à la classe primitive Φ' . Les aires des parallélogrammes fondamentaux des réseaux P , R , R_3 , $\sigma^{-1}R_3$ sont respectivement Δ , $\sigma\Delta$, $\sigma^2\Delta$, $\sigma\Delta$. Le rapport des aires des parallélogrammes fondamentaux des réseaux $\sigma^{-1}R_3$, P est donc égal à σ . Le réseau $\sigma^{-1}R_3$ étant contenu dans le réseau P , on démontre facilement que le réseau σP , homothétique au réseau P , est contenu dans le réseau $\sigma^{-1}R_3$. Comme le réseau P contient le point $\xi = \eta = 1$, on voit que le réseau $\sigma^{-1}R_3$ contient le point $\xi = \eta = \sigma$, ce qui revient à dire que le réseau R_3 contient le point $\xi = \eta = \sigma^2$ ou que la classe Φ_3 correspondante est capable de représenter le nombre σ^4 . Au lieu de considérer les réseaux R , R_3 on peut considérer les réseaux

$$R' = \sigma^{-\frac{1}{2}}R, \quad R'_3 = \sigma^{-\frac{3}{2}}R_3,$$

qui représentent respectivement la classe primitive Φ' et la classe Φ'_3 qui en provient par triplification. On trouve que le réseau R'_3 contient le point $\xi = \eta = \sqrt{\sigma}$, ce qui revient à dire que la classe Φ'_3 est capable de représenter le nombre σ .

§ 12. Admettons réciproquement qu'une classe donnée Φ soit telle que la classe Φ'_3 correspondante serait capable de représenter le nombre σ . Le réseau R sera alors tel que le réseau correspondant R'_3 contiendra des points à la distance $\sqrt{\sigma}$ de l'origine, quelle que soit la position du réseau R . A une rotation du réseau R il correspondra une rotation d'angle trois fois plus grand du réseau R'_3 . Par une rotation convenable du réseau R il est donc toujours possible d'amener tout point du réseau R'_3 à la distance $\sqrt{\sigma}$ de l'origine à coïncider avec le point $\xi = \eta = \sqrt{\sigma}$.

Le point correspondant du réseau $\sigma^{-1}R_3$ coïncide alors avec le point $\xi = \eta = \sigma$ et nous allons démontrer que le réseau $\sigma^{-1}R_3$ est contenu dans le réseau P . Soit $\xi = \eta = \sigma'$ celui des points du réseau $\sigma^{-1}R_3$, situés sur la demi-droite $\xi = \eta > 0$, dont la distance à l'origine est la plus petite; σ' sera nécessairement un diviseur de σ , et nous poserons $\sigma = \sigma'\sigma''$. Soient ξ_2 , η_2 les nombres relatifs à l'un des points du réseau $\sigma^{-1}R_3$ qu'on doit

joindre au point $\xi_1 = \eta_1 = \sigma'$ pour obtenir une base du réseau. On aura alors

$$(\sigma'X + \xi_2Y)(\sigma'X + \eta_2Y) = \sigma'\sigma''(aX^2 + bXY + cY^2),$$

où

$$aX^2 + bXY + cY^2$$

est une forme de la classe Φ'_3 . On en tire

$$\xi_2 + \eta_2 = \sigma''b, \quad (\xi_2 - \eta_2)^2 = \sigma''^2(b^2 - 4ac) = \sigma''^2D',$$

d'où l'on obtient

$$\xi_2 = \frac{1}{2}\sigma''(b \pm \sqrt{D'}), \quad \eta_2 = \frac{1}{2}\sigma''(b \mp \sqrt{D'}),$$

le signe dépendant de l'orientation adoptée pour les réseaux (§ 9, 1). On voit que les nombres ξ_2, η_2 appartiennent à l'anneau quadratique du discriminant D' , ce qui démontre la proposition énoncée.

Soient maintenant $\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2$ les nombres ξ, η relatifs aux deux points d'une base du réseau R , choisie de telle façon que les nombres $\xi_1^3 - \eta_1^3, \xi_2^3 - \eta_2^3$ soient différents de zéro. Un tel choix est évidemment possible, car il suffit de prendre ces points en dehors des droites $\xi = \eta, \varepsilon\xi = \eta, \varepsilon^2\xi = \eta$ (dans le cas $D > 0$ la première seulement est réelle). La forme cubique

$$f(X, Y) = \frac{1}{\sqrt{D}}(\xi^3 - \eta^3) = \frac{1}{\sqrt{D}}[(\xi_1X + \xi_2Y)^3 - (\eta_1X + \eta_2Y)^3]$$

a pour coefficients les nombres

$$a_0 = \frac{1}{\sqrt{D}}(\xi_1^3 - \eta_1^3), \quad a_1 = \frac{1}{\sqrt{D}}(\xi_1^2\xi_2 - \eta_1^2\eta_2),$$

$$a_2 = \frac{1}{\sqrt{D}}(\xi_1\xi_2^2 - \eta_1\eta_2^2), \quad a_3 = \frac{1}{\sqrt{D}}(\xi_2^3 - \eta_2^3),$$

dont le premier et le dernier sont différents de zéro, et nous allons voir qu'il sont tous entiers et rationnels. En effet, l'expression

$$\frac{1}{\sqrt{D}}(\xi\xi'\xi'' - \eta\eta'\eta'') = \frac{1}{\sqrt{D'}}(\sigma^{-1}\xi\xi'\xi'' - \sigma^{-1}\eta\eta'\eta'')$$

a une valeur entière et rationnelle pour toutes les ternes des points du réseau R ; or les coefficients a_0, a_1, a_2, a_3 en sont des valeurs particulières. En prenant pour α, β, γ respectivement les racines $X:Y$ des facteurs linéaires $\xi - \eta, \varepsilon\xi - \eta, \varepsilon^2\xi - \eta$ de la forme $f(X, Y)$ et en calculant les points R_1, R_2 et les nombres correspondants $\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2$ au moyen des formules des §§ 1 et 8, on obtient précisément les nombres $\xi_1, \eta_1, \xi_2, \eta_2$ choisis ci-dessus. La classe cubique dont $f(X, Y)$ est une forme représentante détermine donc précisément la classe quadratique donnée Φ par l'intermédiaire d'un anneau A dont le réseau R est la projection.

§ 13. Il y aura autant d'anneaux correspondant à la classe quadratique Φ qu'il y aura de positions différentes du réseau R satisfaisant aux conditions du § précédent. Lorsque la classe Φ'_3 est incapable de représenter le nombre σ il n'y en aura point, et par conséquent il n'y aura points de classes cubiques φ correspondant à la classe quadratique Φ . Dans le cas contraire, il y a autant de différentes positions du réseau R_3 qu'il contient de points S à la distance $\sqrt{\sigma}$ de l'origine, non homologues par rapport aux automorphismes de ce réseau, puisque en amenant les points homologues à coïncider avec le point $\xi = \eta = \sqrt{\sigma}$ on obtient une

même position du réseau. Mais lorsqu'il existe des automorphismes du réseau R_3 différents de l'identité, les positions des réseaux R' et

$R = \sigma^2 R'$ qui correspondent à trois points homologues S successifs sont en général différentes. On entend par points S successifs ceux que l'on obtient par des rotations successive d'angles φ_0 ; on peut évidemment, dans le cas $D > 0$, faire abstraction des symétries par rapport à l'origine.

On a à distinguer les mêmes cas qu'aux § 9, 2.

1. D' carré. Il n'y a point d'automorphismes différents de l'identité. Par conséquent à chaque groupe de points homologues S , il ne correspond qu'une seule position convenable du réseau R et une seule classe cubique φ .

2. $D' > 0$ mais non carré. Pour tout groupe de points S on a trois positions différentes du réseau R , trois anneaux correspondants A et trois classes correspondantes φ .

3. $D' < -3$. On a trois positions différentes du réseau R et trois anneaux correspondants A . Mais on obtient les trois positions du réseau R de l'une d'elles au moyen des rotations d'angles -60° , 0 , 60° . Donc les anneaux A correspondants sont trois anneaux associés A , A' , A'' et il ne leur correspond qu'une seule classe φ .

4. $D' = -3$. On a trois positions du réseau R qu'on obtient de l'une d'elles par des rotations d'angles -20° , 0 , 20° . Les anneaux correspondants ne sont pas associés, et il leur correspond trois classes différentes.

5. $D = -1$. On a trois positions du réseau R qu'on obtient de l'une d'elles par des rotations d'angles -30° , 0 , 30° . Mais dans ce cas particulier les rotations d'angles $\pm 90^\circ$ sont des automorphismes du réseau R , de sorte qu'on peut remplacer les rotations précédentes par des rotations d'angles 60° , 0 , -60° . Les anneaux A correspondants sont donc trois anneaux associés A , A' , A'' , et il ne leur correspond qu'une seule classe φ .

Les résultats obtenus coïncident avec ceux de Arndt.

Institut de Mathématique et de Mécanique
de l'Université de Léningrad.

LITTÉRATURE

1. Journal de Crelle, t. 27.
2. Journal de Crelle, t. 53.
3. Journal de la Société Physico-mathématique de Léningrad, t. I, fasc. 1.
4. Vorlesungen über ausgewählte Kapitel der Zahlentheorie, tt. 1 et 2, Göttingen, 1896 et 1897.
5. Journal de Crelle, t. 56.

О. К. ЖИТОМИРСКИЙ. О КЛАССИФИКАЦИИ КУБИЧЕСКИХ ФОРМ

РЕЗЮМЕ

Предмет работы составляет алгебраическое и геометрическое истолкование известных результатов Эйзенштейна и Арндта. В §§ 1—6 рассматривается интерпретация класса кубических форм с целыми коэффициентами с помощью пространственных решеток. При фиксированной ориентации некоторых баз этих решеток получаются в случае отрицательного дискриминанта три решетки, которые при перестановках корней форм переходят

друг в друга с помощью вращения на 60° около оси, одинаково наклоненной к осям координат, а в случае положительного дискриминанта получается одна решетка. Эти решетки представляют собой кольца не выше третьей степени по отношению к надлежаще определенным алгебраическим операциям над точками. Указанная интерпретация уже применялась ранее Б. Н. Делоне для случая неприводимых форм без рассмотрения влияния перестановок; предмет §§ 1—6 и составляют необходимые для данной работы дополнения к теории Б. Н. Делоне. В § 7 выводятся некоторые арифметические свойства кубической формы и ее ковариантов. В § 8 рассматривается плоская решетка, являющаяся некоторой параллельной проекцией пространственного кольца. Выбранные надлежащим образом минимальные координаты Клейна для точек этой решетки оказываются солвентами Лагранжа, составленными из координат точек кольца, проекциями которых они являются. Выраженные в этих координатах кубическая форма и ее коварианты принимают канонический вид. Отсюда следует, в частности, что плоская решетка есть интерпретация в смысле Клейна квадратичных ковариантов кубических форм, интерпретируемых пространственным кольцом. В § 9 дается очерк теории Клейна с некоторыми необходимыми обобщениями. В § 10 производится согласование ориентаций пространственного кольца и плоской решетки. В § 11 показывается с помощью композиции решеток Клейна, что трипликация решетки квадратичных ковариантов дает решетку форм, способных представлять четвертую степень делителя квадратичных ковариантов. В § 12 доказывается обратная теорема. В § 13 показывается, каким образом число кубических классов, соответствующих данному квадратичному классу, зависит от автоморфизмов связанных с последним плоских решеток.

DIE ROTATIONSSTRUKTUR DES BANDENSYSTEMS ($b'X$) VON STICKSTOFF IM SCHUMANNGEBIET

Von W. M. TSCHULANOWSKY.

(Vom Verfasser in abgekürzter Form auf der Frühlingstagung der Akademie der Wissenschaften der UdSSR vorgetragen)

Einleitung. Das Bandensystem ($b'X$) im Spektrum der Stickstoffstrahlung wurde zuerst von Birge und Hopfield¹ beobachtet. Beobachtungen wurden bei kleiner Dispersion durchgeführt und deshalb untersuchten sie nur die Schwingungsstruktur der Banden. Das System bestand aus einem Bandenzuge $V'=0$, wobei V'' von 3 bis 21 lief, und erstreckte sich von etwa 1000 Å bis weit ins Schumanngebiet. Die Abstände zwischen den Banden, die durch die Schwingungsstruktur des unteren Niveaus bestimmt werden, waren dieselben wie in dem Bandenzuge des Systems (aX), das von denselben Verfassern entdeckt wurde². Da das System (aX) des Stickstoffmoleküls auch in der Absorption beobachtet wurde, so muss das untere Niveau der beiden Systeme als Normalniveau des Stickstoffmoleküls angesehen werden. Einen gewissen Zweifel an dieser Deutung des Systems ($b'X$) rief die Tatsache hervor, dass seine Banden nur bei solchen Aufnahmen erhalten wurden, wo der Stickstoff durch Beimengung von NO verunreinigt war. Andererseits ist aber bekannt, dass die Konstanten der Schwingungsstruktur des oberen Niveaus der NO-Banden fast dieselben sind, wie die des Normalniveaus des Stickstoffmoleküls. Die Frage nach der Zugehörigkeit des Bandensystems ($b'X$) zum Stickstoff wurde endgültig erst dann gelöst, als es gelang, die Rotationsstruktur der Banden aufzulösen³, da die dabei beobachtete variable Linienintensität nur bei Molekülen mit gleichen Kernen möglich ist. Im Jahre 1934 wurde das System ($b'X$) auch von Watson und Koontz in grosser Dispersion (5.5 Å/mm) untersucht⁴. Die Verfasser haben angenommen, dass die Banden nur aus einem Q -Zweig bestehen und schrieben sie dem Übergang ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ bei anomaalem Verschwinden der positiven und negativen Zweige zu. Auf Grund der Beziehung

$$B'_0 - B''_0 = \frac{v_{\text{Kante}} - v}{J(J+1)},$$

¹ Birge R. and Hopfield, Astr. J., 68, 257, 1928.

² Vgl. Weizel, W., Bandenspektren, Hdb. d. Experimentalphysik, Ergänzungswerk Bd. I, oder W. Jevons, Report on Band-Spektra of diatomic Molecules.

³ Tschulanowsky W. M., C. R. Acad. Sci. URSS, I, 473, 1934. Die Deutung des Bandensystems ($b'X$) ist in der vorliegenden Arbeit wesentlich verschieden von der in der erwähnten vorläufigen Mitteilung.

⁴ Watson W. and Koontz P., Phys. Rev., 46, 32, 1934.

die angenähert für alle Zweige der Bande gilt, wurden die Werte $B_0' - B_v''$ einiger Banden gefunden. Unter der Annahme, dass das untere Niveau der Bande normal ist, erhielten die Verfasser für B_0' den Wert 1.147. Ausser dem Bandenzuge (V_0', V'') haben Watson und Koontz noch zwei Bandensysteme d und e beobachtet, die mit dieser Serie zusammenhängen.

Die Banden jedes dieser Systeme waren in Bezug auf das Bandensystem ($b'X$) um eine konstante Grösse v verschoben, die für beide Systeme verschieden war. Die vorliegende Arbeit wurde der Untersuchung des Bandensystems ($b'X$) mit etwas grösserem Auflösungsvermögen als bei Watson und Koontz gewidmet.

Versuchsanordnung. Als Lichtquelle diente ein Quarzrohr end on, dessen Kapillare einen Durchmesser von etwa 2 mm hatte. Das Rohr wurde aus einem Transformator mit einer Spannung von 6000 V bei Stromstärken von 150 bis 200 mA gespeist. Das Rohr leuchtete in grell goldenem Licht. Die Aufnahmen wurden auf einem Präzisionsspektrographen des Optischen Staatsinstitutes¹ mit einer linearen Dispersion von 8.4 Å/mm auf speziell hergestellten feinkörnigen und dünn-schichtigen Schumannplatten ausgeführt. Die Arbeitsbreite des Spaltes betrug 2.5—3.5 μ , die Exposition dauerte 15 bis 30 Minuten. Im Gebiet von 1300 bis etwa 2000 Å erhielt man die Bandensysteme (aX) und ($b'X$). Die von Birge und Hopfield gefundenen Systeme b und c traten unter diesen Bedingungen nicht auf.

Für die Ausmessung der Banden habe ich als Normalen folgende Linien benutzt:

Stoff	Verfasser
1319.039 Å N I } 1319.117 N I }	Erik Ekefors, ZS. f. Phys. 63, 437, 1930.
1329.100 C I } 1329.583 C I }	J. S. Bowen, Phys. Rev. 29, 238, 1927.
1411.937 N I	Erik Ekefors, a. a. O.
1494.675 Hg II	F. Paschen, Sitz.-Ber. der Preuss. Ak. d. Wiss., S. 536, 1928.
1656.290 C I } 1658.148 C I }	W. M. Tschulanovsky u. M. Mochnatkin. C. R. Acad. Sci URSS, Bd. 2, 1934.
1742.759 N I } 1745.271 N I }	Erik Ekefors, a. a. O.
1942.317 Hg II	F. Paschen, a. a. O.

Die erste Aufgabe, die vor Ausmessung der Banden zu lösen war, bestand in der Aufdeckung der Grenzen der Anwendbarkeit der einfachsten Interpolationsformeln. Die Differenz der Wellenlängen $\Delta\lambda$ zweier Spektrallinien λ_1 und λ_2 bei relativ kleinen Beugungswinkeln φ_1 und $\varphi_2 = \varphi_1 + \Delta\varphi$ kann man im Falle von Autokollimation nach der Formel (1) streng berechnen.

$$\Delta\lambda = e (\sin \varphi_1 - \sin \varphi_2) \quad (1)$$

wo e gleich der Gitterkonstante ist.

Die Interpolation nach dieser Formel ist aber unbequem. Man ersetzt sie deshalb durch die Reihe (2)

$$\Delta\lambda = a \left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right) + b \left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)^2 + c \left(\frac{\Delta\varphi}{2}\right)^3 + \dots \quad (2)$$

¹ Der Spektrograph wurde von W. Tschulanovsky beschrieben. Phys. ZS. der Sowjetunion, 4, 443, 1933.

² Etwas verschiedene Zahlen, die von Bengt und Edlen gegeben wurden (ZS. f. Phys., 85, 85, 1933), waren zu dem Zeitpunkt, als mit der Ausmessung der Banden begonnen wurde, noch nicht bekannt.

Näherungswerte der Koeffizienten, a , b , c usw. können aus der Gitterkonstante berechnet werden. Die genauen Werte findet man am besten mit Hilfe der Normalen. Anstatt $\Delta\varphi$ muss man in der Praxis Δl nehmen, das gleich dem Abstand zwischen den Linien auf der Platte und mit genügender Annäherung der Grösse $\Delta\varphi$ proportional ist. Eine numerische Berechnung verschiedener Näherungen der Reihe (2) und der Vergleich ihrer Resultate mit der Berechnung nach der strengen Formel (1) ermöglicht es, den Gültigkeitsbereich der angenommenen Annäherung für die Interpolation zu beurteilen.

Die eingliedrige Interpolationsformel

$$\Delta\lambda = a \frac{\Delta\varphi}{2} = a_1 \Delta l$$

ergibt bei einem Diffraktionsgitter mit 30 000 Strichen pro Zoll und einem Krümmungsradius von einem Meter für $\Delta\lambda$ keine grösseren Abweichungen als 0.005 Å, wenn $\Delta\varphi \leq 20'$, d. h. $\Delta l \leq 5.8$ mm ist, was einer Grösse des Interpolationsintervalls von 49 Å entspricht.

Die zweigliedrige Formel

$$\Delta\lambda = a \frac{\Delta\varphi}{2} + b \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right)^2 = a_1 (\Delta l) + b_1 (\Delta l)^2$$

gibt dieselbe Genauigkeit von 0.005 Å für $\Delta\lambda$ im Bereich von $\Delta\varphi \leq 1^\circ 50'$ ($\Delta l \leq 32$ mm), dabei wird das maximale $\Delta\lambda = 268$ Å. Die Konstanten wurden aus den Stellen $\frac{\Delta\varphi_1}{2} = 15'$ und $\frac{\Delta\varphi_2}{2} = 55'$ berechnet.

Die dreigliedrige Formel

$$\Delta\lambda = a \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right) + b \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right)^2 + c \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right)^3 = a_1 (\Delta l) + b_1 (\Delta l)^2 + c_1 (\Delta l)^3,$$

die aus den Stellen $\frac{\Delta\varphi_1}{2} = 15'$, $\frac{\Delta\varphi_2}{2} = 55'$ und $\frac{\Delta\varphi_3}{2} = 3^\circ 30'$ berechnet und für die ganze Platte (120 mm) verwendet wurde, ergibt Abweichungen vom vahren Wert, die nicht grösser sind als 0.003 Å.

Die oben erwähnten Normalen liegen bei einigen Intervallen zu weit auseinander, um die einfachste eingliedrige Formel verwenden zu können. Deshalb wurden nach der zwei- und dreigliedrigen Formel Zwischennormale ausgerechnet. Als solche wurden gewöhnlich die besten Bandenlinien gewählt. Aus diesen Linien wurden dann weiter mit Hilfe der eingliedrigen Formel die Wellenlängen aller übrigen Spektrallinien berechnet. Die absoluten Werte der gemessenen Wellenlängen sind kaum besser als 0.01 Å. Die mittleren, relativen Werte dürften aber, wenn die Linien genügend gut sind, bis auf 0.005 λ genau sein.

Versuchsergebnisse. Das Bandensystem ($b' X$) wurde von $V'' = 13$ bis $V'' = 21$ aufgenommen und untersucht. In Abbildung 1 sind die Aufnahmen einiger Banden dieses Systems wiedergegeben¹. Sie sind ungefähr 60 mal vergrössert. Die Banden ($V'' = 16$) und ($V'' = 21$) sind einfach. Die anderen bestehen aus Dubletts. In den Fällen, wo die Dubletts nicht aufgelöst sind, drückt sich die Kompliziertheit der Linien aus entweder in einer anomal grossen Intensitätsdifferenz zwischen den starken und schwachen Linien (wenn die starken Linien die schwachen Linien überdecken) oder umgekehrt durch das Fehlen von Intensitätsschwankungen wie in der Bande $V'' = 21$, wo die starken Linien des einen Zweiges die schwachen Linien des anderen überdecken. Ausser diesen

¹ In Abbildung 1 ist anstatt der Bande $V' = 0$, $V'' = 21$ eine dem Aussehen nach sehr ähnliche Bande $V' = 1$, $V'' = 21$ wiedergegeben (siehe S. 1322).

Tabelle 1

Platte № 99

Kante 1322.138 Å

 $V' = 0; V'' = 13$

λ , Å beobacht.	ν , cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
				R	P
1 322.138	75 635.06		{ 75 635.59	0	
			{ 636.66	1	
			{ 636.50	2	
			{ 635.22	3	
			{ 632.52	4	
1 322.240	629.23		{ 629.79		1
			{ 628.70	5	
1 322.323	624.48		{ 625.06		
			{ 623.36	6	
1 322.439	617.85		{ 619.11		3
			{ 617.39	7	
1 322.564	610.70		{ 611.93		4
			{ 609.90	8	
1 322.724	601.56		{ 603.53		5
			{ 601.19	9	
1 322.889	592.13		{ 593.91		6
			{ 591.26	10	
1 323.085	580.93		{ 583.07		7
			{ 580.11	11	
1 323.282	569.68		{ 571.01		8
			{ 567.73	12	
1 323.532	555.40		{ 557.72		9
			{ 554.13	13	
1 323.770	541.82		{ 543.21		10
			{ 539.31	14	
1 324.024	527.33	+0.15	527.48		11
1 324.103	522.82	+0.45	523.27	15	
1 324.328	509.29	+0.87	510.13		12
1 324.409	505.37	+0.64	506.01	16	
1 324.644	491.98	+0.39	492.37		13

Tabelle 1 (übertragen)

$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
				R	P
1 324.729	75 487.13	+0.39	75 487.52	17	
1 324.984	472.60	+0.36	472.96		14
1 325.070	467.71	+0.40	467.81	18	
1 325.322	453.36	-1.62	452.34		15
1 325.402	448.80	-1.92	446.88	19	
1 325.535	441.23				
1 325.723	430.53	-0.63	430.50		16
1 325.831	424.39	+0.34	424.73	20	
1 326.135	407.10	+0.34	407.44		17
1 326.316	396.81	+4.55	401.36	21	
1 326.594	381.01		383.11		18
			376.76	22	
1 327.027	356.41	+1.24	357.65		19
1 327.119	351.19	-0.25	350.94	23	
1 327.327	339.38				
1 327.432	332.29	-1.37	330.92		20
1 327.591	324.40	-0.50	323.90	24	
1 327.964	303.24	-0.27	302.97		21
1 328.086	296.32	-0.68	295.64	25	
1 328.473	274.39	-0.59	273.80		22
1 328.614	266.40	-0.24	266.16	26	
			243.41		23
1 328.911	249.59				
1 329.138	236.73	-1.28	235.45	27	
1 329.293	227.95				
1 329.606	210.25	+1.54	211.79		24

$$\nu_0 = 75633.30$$

$$B'_0 = 1.1440$$

$$B'_{13} = 1.7550$$

$$B'_0 - B'_{13} = -0.6110$$

$\nu_{\text{ber.}}$ in der vierten Kolonne ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 75634.60 \pm 2.2880(J + \frac{1}{2}) - 0.6110 (J + \frac{1}{2})^2$$

berechnet

Tabelle 2

Platten № 97, 99

Kante 1357.181 Å

 $V' = 0; V'' = 14$

λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
				R	P
1 357.181	73 682.13		{ 73 681.82	0	
			{ 682.92	1	
			{ 682.84	2	
1 357.258	677.95		{ 681.57	3	
			{ 679.12	4	
			{ 676.05		1
1 357.372	671.77		{ 675.48	5	
			{ 671.40		2
			{ 670.65	6	
1 357.487	665.53		{ 665.55		3
			{ 664.65	7	
1 357.612	658.74		{ 658.52		4
			{ 657.45	8	
1 357.763	650.55		{ 650.31		5
			{ 649.07	9	
1 357.936	644.17		{ 640.91		6
			{ 639.51	10	
1 358.118	634.30		{ 630.33		7
			{ 628.76	11	
1 358.357	618.34		{ 618.56		8
			{ 616.83	12	
1 358.602	605.07		{ 605.61		9
			{ 603.70	13	
1 358.856	591.31		{ 591.46		10
			{ 589.40	14	
1 359.135	576.20		{ 576.14		11
			{ 573.91	15	
1 359.444	559.48		{ 559.63		12
			{ 557.24	16	
1 359.782	544.19		{ 541.94		13
			{ 539.38	17	
1 360.120	522.92		{ 523.05		14
			{ 520.33	18	
1 360.495	502.65		{ 502.98		15
			{ 500.10	19	
1 360.888	481.43		{ 481.73		16
			{ 478.69	20	
1 361.278	460.38		{ 459.30		17
			{ 456.08	21	
1 361.449	451.51				18
1 361.753	434.75	+0.92	435.67		
1 361.810	431.68	+0.62	432.30	22	
1 362.171	412.22	-1.45	410.87		19
1 362.249	408.01	-0.68	407.33	23	
1 362.636	387.17	-2.29	384.88		20

Tabelle 2 (übertragen)

λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
				R	P
1 362.774	73 379.79	+0.34	73 381.17	24	21
1 363.153	359.33	-1.63	357.70	25	
1 363.245	354.38	-0.55	353.83		
1 363.271	352.98				
1 363.468	342.38				
1 363.686	330.66	-1.32	329.34	26	22
1 363.776	325.82	-0.52	325.30		23
			299.79		
1 364.346	295.19	+0.40	295.59	27	
1 364.823	269.57	-0.51	269.06	28	24
1 364.939	263.34	+0.35	264.69		25
1 365.419	237.59	-0.45	237.14		
1 365.525	231.90	+0.71	232.61	29	
1 365.759	219.36				
1 366.018	205.47	-1.44	204.03	30	26
1 366.153	198.24	+1.10	199.34		27
1 366.435	183.13				
1 366.670	170.55	-0.80	169.75	31	
1 366.779	164.71	+0.17	164.88		32
1 367.206	141.86				
1 367.345	134.43	-0.16	134.27		
1 367.494	126.46	+2.79	129.25	33	29
1 367.752	112.66				
1 368.062	096.10	+1.50	097.61		
1 368.216	087.87	+4.55	092.42	34	30
1 368.424	076.76				
1 368.563	069.34				
1 368.747	059.52	+0.25	069.77	35	31
1 368.915	050.55	+3.86	054.41		
1 369.181	036.36				
1 369.492	019.77	+0.97	020.74	32	33
1 369.646	011.56	+3.66	015.22		
1 370.059	72 989.55				
1 370.236	980.12	+0.41	72 980.53		34
1 370.457	968.36				
1 370.991	939.93	-0.80	939.13		
1 371.835	895.06	+1.48	896.54		
1 372.048	883.76				

$$\nu_0 = 73\,679.53$$

$$B'_0 = 1.1440$$

$$B'_{14} = 1.7366$$

$$B'_0 - B'_{14} = 0.5926$$

$\nu_{\text{ber.}}$ in der vierten Kolonne für R und P -Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 73\,680.82 \pm 2.2880(J + \frac{1}{2}) - 0.5926(J + \frac{1}{2})^2$$

 berechnet

Kante 1393.568 Å
 $V' = 0$; $V'' = 15$

Tabelle 3

Platten № 97, 99

λ Å beobacht.	vcm^{-1} beobacht.	$\text{vber.} - \text{vbeob.}$	v berechnet	J	
				R	P
1 393.568	71 758.24		{ 71 758.24	0	
			{ 759.34	1	
			{ 759.37	2	
1 393.624	755.52		{ 758.21	3	
1 393.668	753.40		{ 755.91	4	
			{ 752.52		1
			{ 752.45	5	
1 393.744	749.18		{ 747.94		2
			{ 747.89	6	
1 393.874	742.49		{ 742.20		3
			{ 742.10	7	
1 393.994	736.32		{ 735.31		4
			{ 735.19	8	
1 394.158	727.88		{ 727.28		5
			{ 727.15	9	
1 394.339	718.57		{ 718.10		6
			{ 717.95	10	
1 394.546	707.92		{ 707.78		7
			{ 707.69	11	
1 394.753	697.28		{ 696.30		8
			{ 696.11	12	
1 394.998	684.69		{ 683.67		9
			{ 683.45	13	
1 395.267	670.87		{ 669.90		10
			{ 669.67	14	
1 395.554	656.13		{ 654.98		11
			{ 654.73	15	
1 395.867	640.06		{ 638.91		12
			{ 638.64	16	
1 396.207	622.61		{ 621.69		13
			{ 621.40	17	
1 396.561	604.46		{ 603.32		14
			{ 603.01	18	
1 396.942	584.93		{ 583.80		15
			{ 583.48	19	
1 397.341	564.49		{ 563.13		16
			{ 562.79	20	
1 397.755	543.29		{ 541.32		17
1 397.931	534.28		{ 540.96	21	
1 398.216	519.70		{ 518.36		18
			{ 517.98	22	
1 398.694	495.26		{ 494.25		19
1 398.977	480.80		{ 493.85	23	
1 399.191	469.87		{ 468.99		20
1 399.338	462.36		{ 468.57	24	
1 399.710	443.37		{ 442.58		21
1 400.058	425.61		{ 442.15	25	
1 400.244	416.12		{ 415.02		22
1 400.390	408.67		{ 414.57	26	
1 400.835	385.99		{ 386.45		23
1 400.747	390.50		{ 385.85	27	
1 401.118	371.57				

Tabelle 3 (übertragen)

$\lambda \text{\AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
				R	P
1 401.240	71 365.36				
1 401.406	356.90		{ 71 356.46 355.97	28	24
1 401.594	347.33				
1 401.776	338.07				
1 401.935	330.00				
1 402.006	326.37		{ 325.46 324.95	29	25
1 402.151	318.99				
1 402.507	300.89				
1 402.664	292.91		{ 293.31 292.78	30	26
1 402.945	278.63				
1 403.309	260.14		{ 260.01 259.46	31	27
1 403.435	253.74				
1 403.584	246.18				
1 403.727	238.92				
1 404.001	225.02		{ 225.56 225.00	32	28
1 404.365	206.55				
1 404.719	188.61		{ 189.96 189.38	33	29
1 405.068	170.93				
1 405.413	153.46	-0.25	153.21		30
1 405.495	149.31	+3.31	152.62	34	
1 405.737	137.06				
1 405.938	126.89				
1 406.183	114.49	+0.83	115.32		31
1 406.355	105.80	+8.90	114.70	35	
1 406.738	086.44				
1 406.934	076.53	-0.65	076.28		32
1 407.048	070.78	+4.66	075.44	36	
1 407.315	057.29				
1 407.483	048.81				
1 407.747	035.49	+0.59	036.08		33
1 407.857	029.94	+5.49	035.43	37	
1 408.047	020.35				
1 408.120	016.67				
1 408.374	003.86				
1 408.570	70 993.98	+0.76	70 994.74		34
1 408.674	988.74	+5.33	994.07	38	
1 408.911	976.80				
1 402.119	966.32				
1 409.521	946.08				
1 409.795	932.29				
1 410.108	916.55				
1 410.146	914.64				
1 410.355	904.13				
1 410.595	892.07				
1 410.761	883.72				
1 411.025	870.46				
1 411.202	861.37				
1 411.393	851.98				

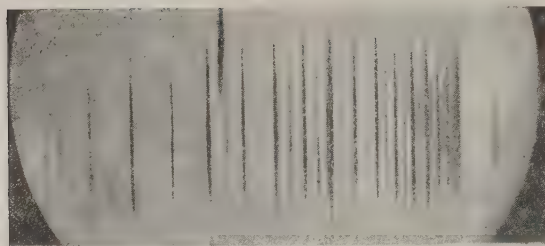
$$\nu_0 = 71\,755.94$$

$$B'_0 = 1.1440$$

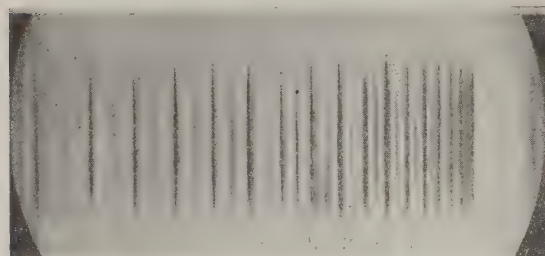
$$B'_{15} = 1.7183$$

$$B'_0 - B'_{15} = -0.5743$$

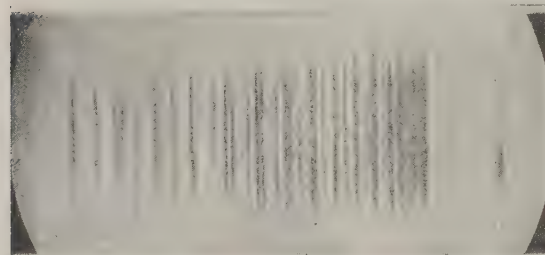
$\nu_{\text{ber.}}$ in der vierten Kolonne für R - und P -Zweige ist nach theoretischer Formel
 $\nu = 51\,757.24 \pm 2.2880 (J + \frac{1}{2}) - 0.5743 (J + \frac{1}{2})^2$
 berechnet.



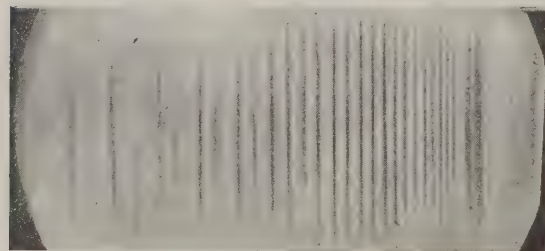
$$\lambda = 1431 \text{ \AA} \quad V' = 0 \quad V'' = 16$$



$$\lambda = 1470 \text{ \AA} \quad V' = 0 \quad V'' = 17$$



$$\lambda = 1511 \text{ \AA} \quad V' = 0 \quad V'' = 18$$



$$\lambda = 1633 \text{ \AA} \quad V' = 1 \quad V'' = 21$$

Abb. 1.

intensiven Zweigen werden in den Banden auch noch schwache Zweige beobachtet. Am besten ist ein solcher Zweig in der Bande $V'' = 16$ (1431 \AA) ausgebildet. In allen Banden der Serie V'' mit $V' = 0$ sind zwei Linien anomal geschwächt. Sie sind auf dem Spektrogramm durch Pfeile bezeichnet. Die für λ und ν gemessenen Werte sind in der ersten Kolonne der Tabellen 1—9 angegeben.

Die Versuche, das Bandensystem als ${}^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ zu deuten, wie bis jetzt angenommen wurde, stossen auf grosse Schwierigkeiten. Die in einem bestimmten Abstand von den Banden beobachteten schwachen Linien muss man in diesem Falle als positiven (R) Zweig deuten; die intensiven Linien geben die zusammenfallenden P - und Q -Zweige.

Die Berechnung von B' und B'' ergibt unter diesen Bedingungen (nach den Kombinationsverhältnissen) wenig stabile Werte und, was auffallend ist, solche, bei denen das untere Niveau nicht normal sein kann. Die Verdoppelung der Linien findet keine befriedigende Erklärung. Man ist gezwungen anzunehmen, dass die Zweige P und Q doppelt sind und dass die Verdoppelung auf das untere ${}^1\Sigma$ Niveau zurückzuführen ist, was sehr unwahrscheinlich ist. Alle Schwierigkeiten verschwinden aber, wenn

man annimmt: erstens, dass die schwachen Linien nicht in das Schema der Q -, P - und R -Zweige, sondern vielleicht zu fremden Linien gehören, und zweitens, dass das obere Niveau des Systems ($b' X'$) ${}^1\Sigma$ ist. Dieser Umstand vergrößert die Ähnlichkeit des Schemas der einfachen Niveaus des Stickstoffmoleküls

Tabelle 4

Platten № 96, 97, 99

Kante 1431.321 Å

 $V' = 0$; $V'' = 16$

$\lambda\text{Å}$ beobacht.	vcm^{-1} beobacht.	$\text{vber.} - \text{vbeob.}$	ν berechnet.	J	
				R	P
1431.321	69865.53		{ 69865.71	0	
			{ 866.88	1	
			{ 866.95	2	
			{ 865.90	3	
1431.395	861.92		{ 863.74	4	
			{ 860.46	5	
			{ 860.02		1
			{ 856.08	6	
1431.534	855.13		{ 855.50		2
			{ 850.58	7	
1431.634	850.26		{ 849.88		3
			{ 843.98	8	
1431.779	843.18		{ 843.14		4
			{ 836.26	9	
1431.935	835.57		{ 835.30		5
			{ 827.42	10	
1432.113	826.89		{ 826.34		6
			{ 817.48	11	
1432.327	816.46		{ 816.36		7
			{ 806.42	12	
1432.543	805.93		{ 805.08		8
			{ 794.25	13	
1432.799	793.46		{ 792.78		9
			{ 780.98	14	
1433.064	780.55		{ 779.38		10
			{ 766.58	15	
1433.216	773.15		{ 764.86		11
			{ 751.08	16	
1433.514	758.65		{ 749.22		12
			{ 734.46	17	
1433.682	750.47		{ 732.49		13
			{ 716.74	18	
1433.872	741.23		{ 714.62		14
			{ 705.70		
1434.038	733.16		{ 697.90	19	
			{ 695.66		15
1434.210	724.80				
1434.392	715.95				
1434.603	705.70				
1434.790	696.61				
1434.928	689.61				
1434.928	689.91				
1435.033	684.81				

Tabelle 4 (übertragen)

$\lambda\text{\AA}$ beobacht.	$\nu\text{ cm}^{-1}$ beobacht	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
				R	P
1435.194	69677.00		{ 69677.94 675.58	20	16
1435.371	668.40				
1435.650	654.86		{ 656.88 654.38	21	17
1435.824	646.42				
1435.891	643.17				
1436.096	633.23		{ 634.70 632.08	22	18
1436.345	621.16				
1436.564	610.54		{ 611.42 608.66	23	19
1436.996	589.62				
1437.084	585.35		{ 587.02 584.14	24	20
1437.236	578.00				
1437.379	571.07				
1437.515	564.49				
1437.614	559.70		{ 561.50 558.50	25	21
1437.775	551.91				
1438.633	539.43				
1438.468	532.91		{ 534.88 531.70	26	22
1438.400	521.69				
1438.532	515.31				
1438.721	506.18		{ 507.14 503.88	27	23
1438.897	497.68				
1439.052	490.19				
1439.351	475.76		{ 478.30 474.90	28	24
1439.454	470.79				
1439.816	453.32				
			{ 448.34 444.82	29	25
1440.223	433.69				
1440.300	429.98				
1440.613	414.89		{ 417.26 413.62	30	26
1440.717	409.88				
1440.945	398.90				
1441.087	392.63				
1441.300	381.81		{ 385.08 381.30	31	27
1441.488	372.76				
1441.635	365.69				

Tabelle 4 (übertragen)

$\lambda\text{\AA}$ beobacht.	νcm^{-1} beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
				R	P
1 441.807	69 357.41				
1 442.00	347.94		{ 69 351.78 347.88	32	28
1 442.337	331.92				
1 442.431	327.40				
1 442.568	320.82				
1 442.732	312.94		{ 317.38 313.34	33	29
1 442.939	303.00				
1 443.145	293.11		{ 281.86 277.70	34	30
1 443.635	269.59				
1 443.821	260.66				
1 444.060	249.20				
1 444.239	240.62		{ 245.22 240.94	35	31
1 444.522	227.52				
1 444.772	215.73				
1 445.039	202.28		{ 207.48 203.06	36	32
1 445.164	196.30				
1 445.342	187.78				
1 445.635	173.75				
1 445.872	162.42		{ 168.62 164.08	37	33
1 446.106	151.22				
1 446.415	136.15				
1 446.713	122.21		{ 128.66 123.98	38	34
1 447.616	079.93		{ 087.58 082.78	39	35
			{ 045.38 040.46	40	36
1 448.494	037.22				

$$\nu_0 = 69\,863.42$$

$$B'_0 = 1.1440$$

$$B''_{16} = 1.7000$$

$$B'_0 - B''_{16} = -0.5560$$

ν ber. in der vierten Kolonne für R - und P -Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 69\,864.70 \pm 2.2880 (J + \frac{1}{2}) - 0.5560 (J + \frac{1}{2})^2$$

berechnet.

Tabelle 5

Platten № 97, 100, 102

Kante 1470.669Å

 $V' = 0; V'' = 17$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet.	J	
					R	P
				67 994.93	0	
				996.14	1	
	1 470.669	67 996.27		996.28	2	
				995.34	3	
				993.33	4	
	1 470.764	991.87		990.24	5	
				989.28		1
				986.07	6	
	1 470.871	986.93		984.84		2
				980.83	7	
	1 470.992	981.33		979.32		3
				974.51	8	
	1 471.142	974.41		972.73		4
				967.12	9	
	1 471.293	967.43		965.07		5
				958.65	10	
	1 471.478	958.88		956.33		6
				949.11	11	
	1 471.681	949.51		946.51		7
				936.49	12	
	1 471.929	938.06		935.62		8
				926.79	13	
	1 472.175	926.71		923.65		9
				914.02	14	
	1 472.422	915.31	-1.29	910.60		10
	1 472.505	911.48	-0.88	900.18	15	
	1 472.740	900.65	-0.47	896.39		11
	1 472.804	897.70	-1.31	885.26	16	
	1 473.049	886.40	-1.14			

Tabelle 5 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beod.}}$	ν berechnet	J	
					R	P
5	1473.140	67 882.21	— 0.92	67 881.29		12
	1473.395	870.46	— 1.20	869.26	17	
	1473.492	865.99	— 0.96	865.03		13
	1473.612	860.47				
	1473.769	853.24	— 1.05	852.19	18	
	1473.892	847.58	+ 0.09	847.67		14
	1474.164	835.06	— 1.02	834.04	19	
	1474.275	829.95	— 0.70	829.25		15
	1474.593	815.32	— 0.51	814.81	20	
	1474.693	810.72	— 0.97	809.75		16
5	1474.805	805.57				
	1474.999	796.66	— 2.15	794.51	21	
	1475.15	789.67	— 0.49	789.18		17
2	1475.344	780.80				
	1475.502	773.54	— 0.30	773.14	22	
	1475.628	767.76	— 0.23	767.53		18
2	1475.817	759.04				
	1475.995	750.91	— 0.22	750.69	23	
	1476.127	744.85	— 0.04	744.81		19
0	1476.388	732.87				
	1476.517	726.95	+ 0.21	727.16	24	
	1476.639	721.36	— 0.35	721.01		20
0	1476.909	708.98				
	1477.067	701.74	+ 0.82	702.56	25	
	1477.190	696.10	+ 0.03	696.13		21
0	1477.388	687.03				
	1477.505	681.67				
	1477.634	675.76	+ 1.12	676.88	26	
	1477.757	670.12	+ 0.06	670.18		22

Tabelle 5 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
					R	P
2	1 477.948	67 661.38				
0	1 478.098	654.51				
	1 478.224	678.75	+ 1.38	67 650.13	27	
		fehlt		643.15		23
5	1 478.429	639.78				
5	1 478.504	636.07				
5	1 478.674	630.44				
0	1 478.699	627.02				
	1 478.835	620.80	+ 1.50	622.30	28	
	1 478.979	614.21	+ 0.84	615.05		24
5	1 479.250	601.83				
5	1 479.308	599.17				
	1 479.500	590.4	+ 3.0	593.40	29	
	1 479.685	581.95	+ 3.92	585.87		25
6	1 479.476	591.50				
6	1 479.594	585.88				
6	1 479.708	580.90				
6	1 479.998	567.66				
	1 480.158	560.36	+ 3.06	563.42	30	
	1 480.288	554.42	+ 1.20	555.62		26
0	1 480.559	542.06				
	1 480.853	528.65	+ 3.91	532.56	31	
	1 480.993	522.26	+ 2.03	524.29		27
2	1 481.184	513.56				
	1 481.574	495.78	+ 4.45	500.23	32	
	1 481.702	489.95	+ 1.93	491.88		28
5	1 481.856	482.94				
5	1 481.943	478.98				
	1 482.293	463.09	+ 3.93	467.02	33	

Tabelle 5 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
					R	P
5	1 482.442	67 456.26	+ 2.14	67 458.40		29
	1 482.610	448.62				
	1 483.079	427.29	+ 5.45	432.74	34	
5	1 483.209	421.38	+ 2.47	423.85		30
	1 483.474	409.34				
	1 483.893	390.30	+ 7.09	397.39	35	
0	1 484.010	384.99	+ 3.23	388.22		31
	1 484.269	373.23				
	1 484.448	365.11				
0	1 484.571	359.53	+ 1.42	360.95	36	
	1 484.713	353.08	- 1.57	351.51		32
	1 484.809	348.73				
5	1 485.301	326.42				
	1 485.668	309.79	+ 3.65	313.44		33
5	1 486.181	286.56				
	1 486.541	270.26	+ 4.61	274.87		34
7	1 486.839	256.78				
	1 487.360	233.22				
	1 487.861	210.58				
5	1 488.356	188.23				
5	1 488.599	177.26				
10	1 489.248	145.73				
5	1 489.846	121.03				
5	1 490.325	099.46				

$$\nu_0 = 67\,992.93 \quad B'_0 = 1.1440$$

$$B''_{17} = 1.6818$$

$$B'_0 - B''_{17} = -0.5378$$

ν ber. in der fünften Kolonne für R - und P -Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 67\,994.21 \pm 2.2880 \left(J + \frac{1}{2} \right) - 0.5378 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2$$

berechnet.

Tabelle 6

Kante 1511.322 Å

Platte № 102

 $V' = 0; V'' = 18$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet.	J	
					R	P
7				66 165.74	0	
				166.99	1	
				167.20	2	
				166.38	3	
				164.51	4	
				161.61	5	
				160.13		1
				157.66	6	
				155.76		2
				152.68	7	
				150.36		3
	1 511.807	66 146.00	+ 0.66	146.66	8	
	1 511.954	139.57				
				143.92		4
				139.60	9	
				136.44		5
	1 512.134	131.70	- 0.20	131.50	10	
	1 512.232	127.41	+ 0.51	127.92		6
	1 512.318	123.65	- 1.29	122.36	11	
	1 512.472	116.92	+ 1.44	118.36		7
	1 512.585	111.98	+ 0.21	112.49	12	
	1 512.690	107.39	+ 0.37	107.76		8
	1 512.850	100.40	+ 0.58	100.98	13	
	1 512.936	096.64	- 0.51	096.13		9
	1 513.125	088.39	+ 0.33	088.72	14	
	1 513.225	084.02	- 0.57	083.45		10
	1 513.429	075.11	+ 0.32	075.43	15	
	1 513.538	070.35	- 0.61	069.74		11
	1 513.744	061.36	- 0.26	061.10	16	
	1 513.893	054.86	+ 0.13	054.99		12
	1 514.098	045.92	- 0.19	045.73	17	
	1 514.255	039.07	+ 0.13	039.20		13
	1 514.469	029.74	- 0.41	029.33	18	
	1 514.640	022.28	+ 0.09	022.37		14
	1 514.873	012.13	- 0.25	011.88	19	
	1 515.039	004.90	- 0.40	004.50		15
	1 515.305	65 993.31	+ 0.09	65 993.40	20	
	1 515.475	985.91	- 0.31	985.60		16
5	1 515.733	974.68	- 0.80	973.88	21	
	1 515.928	966.19	- 0.54	965.65		17
	1 516.066	960.18				
	1 516.237	952.75	+ 0.56	953.31	22	
	1 516.417	944.92	- 0.25	944.67		18

Tabelle 6 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
					R	P
	1 516.744	65 932.00	— 0.29	65 931.71	23	
8	1 516.759	930.05				
	1 516.929	922.66	— 0.01	922.65		19
	1 517.240	909.15	— 0.07	909.08	24	
	1 517.445	900.24	— 0.65	899.59		20
8	1 517.470	899.16				
7	1 517.634	892.03				
7	1 517.732	887.78				
	1 517.802	884.74	+ 0.66	885.40	25	
	1 518.049	875.32	+ 0.17	875.49		21
5	1 518.226	866.34				
	1 518.363	860.40	+ 0.28	860.68	26	
	1 518.584	850.81	— 0.46	850.35		22
7	1 518.668	847.17				
	1 518.981	833.60	+ 1.33	834.93	27	
		fehlt		824.18		23
5	1 519.346	817.79				
	1 519.587	807.35	+ 0.79	808.14	28	
2	1 519.706	802.20				
	1 519.816	797.43	— 0.47	796.96		24
5	1 519.947	791.76				
2	1 520.107	784.84				
	1 520.215	780.16	+ 0.15	780.31	29	
	1 520.496	768.01	+ 0.70	768.71		25
	1 520.934	749.07	+ 2.37	751.44	30	
	1 521.152	739.64	— 0.22	739.42		26
	1 521.373	730.10				
	1 521.615	719.64	+ 0.89	720.53	31	
	1 521.851	711.00	— 1.91	709.09		27
	1 522.331	688.73	+ 0.85	689.58	32	
	1 522.581	677.95	— 0.85	677.72		28
8	1 523.254	648.93				
6	1 523.413	642.08				
5	1 523.878	622.05				
7	1 524.114	611.88				
2	1 524.388	600.09				
5	1 524.697	586.80				
7	1 524.913	577.51				
7	1 525.167	566.59				
5	1 525.524	551.24				

$$\nu_0 = 66\,163.46 \quad B'_0 = 1.1440$$

$$B'_{18} = 1.6633$$

$$B'_0 - B'_{18} = -0.5193$$

ν ber. in der fünften Kolonne für R- und P-Zweige ist nach theoretischer Formel
 $\nu = 66\,164.73 \pm 2.2880 (J + 1/2) - 0.5193 (J + 1/2)^2$
 berechnet.

Tabelle 7

Platten № 100, 102

Kante 1553.759 Å

 $V' = 0; V'' = 19$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet	J	
					R	P
4	1 553.759	64 360.04		{ 64 360.73 362.02 362.30 364.58 359.86 357.14 355.11	0 1 2 3 4 5	
4	1 553.839	356.73	+0.41	353.42		1
4	1 553.958	351.80	+1.62	350.86	6	2
4	1 554.026	348.98	-0.29	348.69	7	3
5	1 554.183	342.48	+0.49	345.57 342.97		4
6	1 554.342	335.90	+0.34	339.27 336.24	8 9	5
7	1 554.534	327.95	+0.56	331.97 328.51		6
7	1 554.647	323.28		{ 323.67 319.78	10 11	7
7	1 554.800	316.95	-2.58	314.37		8
7	1 554.967	310.04	0	310.04	12	9
9	1 555.100	304.54	-0.47	304.07		10
6	1 555.221	299.54	-0.23	299.31	13	11
7	1 555.366	293.54	-0.77	292.77		12
7	1 555.517	287.30	+0.27	287.57	14	13
7	1 555.703	279.62	+0.84	280.46		14
5	1 555.846	273.71	+1.12	274.83	15	15
6	1 556.062	264.79	+2.36	267.15		16
6	1 556.142	261.48	-0.39	261.09	16	
2	1 556.266	256.36				
5	1 556.380	251.66	+1.18	252.84		12
7	1 556.507	246.41	-0.06	246.35	17	
2	1 556.648	240.59				
5	1 556.738	236.88	+0.65	237.53		13
5	1 556.900	230.20	+0.40	230.60	18	
6	1 557.020	225.25				
7	1 557.132	220.63	+0.59	221.22		14
7	1 557.297	213.82	-1.96	211.86	19	
2	1 557.428	208.42				
9	1 557.596	201.50	+2.40	203.90		15
5	1 557.730	195.97	+0.14	196.11	20	
2	1 557.854	190.86				
9	1 557.966	186.25	-0.66	185.59		16

Tabelle 7 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet.	J	
					R	P
2	1 558.163	64 178.13	-0.77	64 177.36	21	
8	1 558.290	172.90				
5	1 558.468	165.57	+0.70	166.27		17
8	1 558.648	158.16	-0.55	157.61	22	
2	1 558.806	151.66				
9	1 558.975	144.71	+1.24	145.95		18
6	1 559.123	138.62	-1.76	136.86	23	
6	1 559.433	125.87	-3.24	122.63		19
6	1 559.705	114.68	+0.42	115.10	24	
7	1 559.820	109.96				
7	1 560.012	102.07	+0.29	102.36		20
				092.34	25	
				078.98		21
				068.58	26	
7	1 561.121	056.53	-1.88	054.65		22
7	1 561.313	048.65				
10	1 561.470	042.21	+1.61	043.82	27	
7	1 561.648	034.91				
				029.32		23
5	1 561.836	027.20				
2	1 561.926	023.51				
6	1 562.091	016.75	+1.31	018.06	28	
9	1 562.397	004.21	-1.22	002.99		24
7	1 562.565	63 997.33				
7	1 562.695	992.74	-1.44	63 991.30	29	
6	1 562.850	985.66				
2	1 562.980	980.34				
7	1 563.154	973.22	+2.44	975.66		25
5	1 563.241	969.66				
7	1 563.431	961.88	+1.64	963.52	30	
6	1 563.644	953.17				
7	1 563.783	947.49	-0.17	947.32		26
5	1 564.089	934.98				
5	1 564.134	933.14	+0.61	933.75	31	
5	1 564.218	929.70				
5	1 564.500	918.18	-0.20	917.98		27
6	1 564.814	905.35	-0.36	904.99	32	
7	1 564.894	902.09				
8	1 565.247	887.68	-0.03	887.65		28
8	1 565.370	882.66				

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 64358.44 & B'_0 &= 1.1440 \\ & & B'_{1^0} &= 1.6449 \\ & & B'_{1^0} - B'_{1^0} &= -0.5009 \end{aligned}$$

ν ber. in der fünften Kolonne für R- und P-Zweige ist nach theoretischer Formel
 $\nu = 64359.71 \pm 2.2880(J + \frac{1}{2}) - 0.5009(J + \frac{1}{2})^2$
 berechnet

Tabelle 8

Platten № 100, 102

Kante 1597.780 Å

 $V' = 0; \quad V'' = 20$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet.	J	
					R	P
7	1597.380	62602.51				
2	1597.433	600.43				
5	1597.592	594.20				
5	1597.686	590.52				
				62585.47	0	
6	1597.780	586.83		{ 586.80	1	
				{ 587.15	2	
				{ 586.55	3	
				{ 584.98	4	
6	1597.874	583.15		{ 582.44	5	
				{ 579.93		1
7	1598.033	576.93		{ 578.94	6	
2	1598.127	573.24	+1.23	{ 575.71		2
				{ 574.47	7	
				{ 570.53		3
5	1598.245	568.62	+0.42	569.04	8	
2	1598.292	566.79				
7	1598.365	563.93	+0.45	564.38		4
5	1598.434	561.23	+1.41	562.64	9	
				557.27		5
6	1598.587	555.24	+0.04	555.28	10	
5	1598.664	552.23	-3.09	549.19		6
5	1598.780	547.69	-0.74	546.95	11	
5	1598.927	541.94	-1.79	540.15		7
5	1599.044	537.36	+0.30	537.66	12	
5	1599.190	531.65	-1.51	530.14		8
7	1599.282	528.05	-0.65	527.40	13	
5	1599.459	521.13	-1.96	519.17		9
7	1599.587	516.13	+0.02	516.15	14	
5	1599.729	510.58				
7	1599.852	505.78	+1.45	507.23		10
2	1599.909	503.55	+0.44	503.99	15	
7	1600.024	499.06				
6	1600.211	491.75	+2.58	494.33		11
7	1600.292	488.59	+2.25	490.84	16	
5	1600.530	479.30	+1.16	480.46		12
7	1600.607	476.29	+0.43	476.72	17	
2	1600.764	470.17				
2	1600.899	464.90	+0.73	465.63		13
8	1600.970	462.13	-0.49	461.64	18	
2	1601.130	455.89	-6.06	449.83		14
5	1601.393	445.63	-0.03	445.60	19	
3	1601.509	441.11				
6	1601.712	433.19	-0.12	433.07		15
5	1601.825	428.79	-0.21	428.58	20	
7	1602.022	421.11				
5	1602.140	416.51	-1.17	415.34		16
5	1602.259	411.88				
5	1602.312	409.81	+0.80	410.61	21	
5	1602.434	405.06				
7	1602.649	396.69	-0.05	396.64		17
5	1602.785	391.39	+0.27	391.66	22	

Tabelle 8 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν berechnet.	J	
					R	P
6	1 602.923	62 386.02				
7	1 603.150	377.19	-0.20	62 376.99		18
6	1 603.328	370.26	+1.50	371.76	23	
2	1 603.567	360.97				
7	1 603.683	356.22	+0.14	356.36		19
5	1 603.825	350.94	-0.05	350.89	24	
2	1 604.027	343.09				
7	1 604.210	335.97	-1.19	334.78		20
5	1 604.454	326.49	+2.56	329.05	25	
5	1 604.525	323.74				
6	1 604.702	316.86				
6	1 604.805	312.86	-0.64	312.22		21
6	1 604.734	305.87	+0.38	306.25	26	
2	1 605.026	304.32				
6	1 605.196	297.68				
5	1 605.273	294.70				
6	1 605.462	287.36	+1.34	288.70		22
5	1 605.723	277.24	+5.24	282.48	27	
6	1 605.854	272.16				
5	1 606.135	261.26	+2.96	264.22		23
7	1 606.247	256.92	+0.83	257.75	28	
5	1 606.453	248.94				
2	1 606.539	245.60				
7	1 606.706	239.14	-0.37	238.77		24
5	1 606.770	236.66	-4.63	232.05	29	
5	1 607.065	225.23				
2	1 607.233	218.73				
5	1 607.395	212.46	-0.10	212.36		25
2	1 607.514	207.85	-2.46	205.39	30	
6	1 607.626	203.52				
1	1 607.688	201.12				
5	1 607.754	198.57				
6	1 607.954	190.83				
7	1 608.098	185.26	-0.28	184.98		26
7	1 608.290	177.84	-0.08	177.76	31	
7	1 608.444	171.88				
2	1 608.635	164.50				
5	1 608.812	157.66	-1.02	156.64		27
2	1 608.866	155.58				
6	1 609.069	147.73	+1.44	149.17	32	
2	1 609.196	142.83				
2	1 609.478	131.94				
7	1 609.543	129.43	-2.10	127.33		28
2	1 609.838	118.05	+1.56	119.61	33	
6	1 610.004	111.64				
6	1 610.359	097.95	-0.89	097.06		29

$$\nu_0 = 62\,583.18 \quad B'_0 = 1.1440$$

$$B''_{20} = 1.6265$$

$$B'_0 - B''_{20} = -0.4825$$

ν ber. in der fünften Kolonne für R- und P-Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 62\,584.45 \pm 2.2880(J + \frac{1}{2}) - 0.4825(J + \frac{1}{2})^2$$

 berechnet

Tabelle 9

Platte № 100

Kante 1643.645 Å

 $V' = 0; V'' = 21$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν cm ⁻¹ berechnet.	J	
					R	P
5	1 643.645	60 840.38		{ 60 841.56	0	
				{ 842.92	1	
				{ 843.35	2	
				{ 842.85	3	
2	1 643.692	838.64		{ 839.63	4	
				{ 839.07	5	
2	1 643.761	836.09		{ 836.05		1
				{ 835.79	6	
2	1 643.921	830.17		{ 831.91		2
				{ 831.58	7	
5	1 644.034	825.99		{ 826.84		3
				{ 826.44	8	
2	1 644.213	819.37		{ 820.83		4
				{ 820.37	9	
5	1 644.410	812.08		{ 813.90		5
				{ 813.38	10	
2	1 644.608	804.76		{ 806.05		6
				{ 805.45	11	
2	1 644.677	802.21				
5	1 644.846	795.96		{ 797.26		7
				{ 726.60	12	
5	1 645.096	786.72		{ 787.54		8
				{ 786.82	13	
2	1 645.254	780.88				
5	1 645.392	775.79		{ 776.90		9
				{ 774.11	14	

T a b e l l e 9 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$ berechnet	J	
					R	P
2	1 645.542	60 770.25				
5	1 645.696	764.56		$\left\{ \begin{array}{l} 60\,765.33 \\ 762.47 \end{array} \right.$	15	10
2	1 645.886	757.54				
5	1 646.039	751.90		$\left\{ \begin{array}{l} 752.83 \\ 749.90 \end{array} \right.$	16	11
2	1 646.180	746.69				
5	1 646.402	738.50		$\left\{ \begin{array}{l} 739.40 \\ 736.41 \end{array} \right.$	17	12
5	1 646.780	724.56		$\left\{ \begin{array}{l} 725.04 \\ 721.99 \end{array} \right.$	18	13
2	1 646.877	720.98				
5	1 647.188	709.52		$\left\{ \begin{array}{l} 707.76 \\ 706.63 \end{array} \right.$	19	14
2	1 647.285	705.94				
5	1 647.636	693.01		$\left\{ \begin{array}{l} 691.54 \\ 640.35 \end{array} \right.$	20	15
5	1 648.106	675.70		$\left\{ \begin{array}{l} 674.40 \\ 673.15 \end{array} \right.$	21	16
5	1 648.593	657.78		$\left\{ \begin{array}{l} 656.33 \\ 655.01 \end{array} \right.$	22	17
5	1 649.107	638.87		$\left\{ \begin{array}{l} 637.33 \\ 635.94 \end{array} \right.$	23	18

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 60839.27 & B'_0 &= 1.1440 \\ & & B''_{11} &= 1.6082 \\ & & B_0 - B''_{11} &= -0.4642 \end{aligned}$$

$\nu_{\text{ber.}}$ in der fünften Kolonne für R- und P-Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 60\,840.53 \pm 2.2880 (J + \tfrac{1}{2}) - 0.4642 (J + \tfrac{1}{2})^2$$

berechnet.

mit dem des Kohlenoxydmoleküls CO. Die Komponenten der Dubletts sind auf die Zweige P und R zurückzuführen.

Bei einer derartigen Deutung wird die anomale Schwächung zweier Linien der Bande durch die Anomalie nur eines oberen Rotationsniveaus $J=22$ erklärt. Die Grössen B'_0 und B'_v beider Niveaus wurden aus den Kombinationsverhältnissen der Zweige berechnet und sind in Tabelle 10 enthalten.

Tabelle 10

λ Å	V''	B'_0	B'_v	B'' , Mittelwerte
1322	13	1.142 ₀	1.755 ₀	1.755 ₀
1357	14	1.140 ₉	1.732 ₇	1.736 ₇
1393	15	1.144 ₀	1.719 ₀	1.718 ₄
1431	16	1.144 ₀	1.701 ₀	1.700 ₁
1470	17	1.144 ₂	1.686 ₇	1.681 ₇
1511	18	1.143 ₂	1.657 ₁	1.663 ₂
1554	19	1.143 ₉	1.647 ₅	1.644 ₉
1597	20	1.144 ₅	1.627 ₄	1.626 ₅
1644	21	1.148 ₇	1.608 ₀	1.608 ₇

Um B'_0 zu erhalten wurden nur die Banden genommen, wo die Zweige P und R in grösserer Anzahl von Linien aufgelöst worden sind ($V''=17, 18, 19$ und 20). Der auf diese Weise gewonnene Mittelwert von B' beträgt 1.144₀. Diese Zahl unterscheidet sich nur wenig von derjenigen, die Watson und Koontz angeben¹.

In Abbildung 2 sind die Werte von B'' aus der Tabelle 10 in Abhängigkeit von V'' gegeben. Wie aus der Figur hervorgeht, liegen die Punkte sehr nahe auf einer Geraden.

Die grössten Abweichungen von der Geraden bei $V''=17$ und $V''=18$ sind wahrscheinlich reell und entsprechen einer starken Änderung im Aussehen einer Bande beim Übergang von der Bande $V''=16$ zur Bande

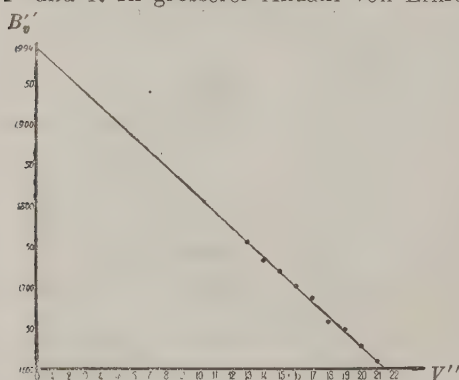


Abb. 2.

$V''=17$ (einem früheren Anfang der Verzweigung bei der Bande 17). Die in Abbildung 2 durch die Punkte hindurchgezogene Gerade ist nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet und schneidet die Ordinatenachse in einer Höhe von 1.994 cm. Dieser Wert liegt zwischen demjenigen von Rasetti² $B'=1.992$, der aus der Rotationsstruktur des Raman-Spektrums im gasförmigen Stickstoff abgeleitet wurde, und dem Wert von Watson und Koontz (a.a.O.) $B'=1.998$ cm, der aus den Banden des Systems (αX) berechnet ist. Diese gute Übereinstimmung tritt deshalb auf, weil schon in dem gekrümmten Teil der Kurve bei grossen V , wo die Versuchspunkte liegen, die Linie (B'', V) mit grosser Genauigkeit eine Gerade ist. Dadurch wird endgültig bewiesen,

¹ Sieh oben.

² F. Rasetti; Phys. Rev., 34, 367, 1929.

dass das untere Niveau der Banden ($b'X$) ein Normalniveau des Stickstoffmoleküls ist. Für das durch die Gleichung

$$B_v = B_0 - \alpha v$$

bestimmte α erhält man den Wert 0.0183.

In der letzten Kolonne der Tabelle 10 sind die Werte B_v'' zusammengestellt, die durch Interpolation auf der Geraden der Abbildung 2 erhalten wurden. Diese Zahlen wurden ebenso wie der Wert $B_0' = 1.1440$ für die Interpolationsformeln, nach denen die $\nu_{\text{ber.}}$ in den Tabellen 1 — 9 berechnet wurden, als Konstante genommen. Durch speziell gewählte Werte für B_v' und $B_0' - B_v'$ lässt sich noch eine bessere Übereinstimmung mit dem Versuch erzielen. Die Diskrepanzen bei grossem J treten deshalb auf, weil die höheren Glieder der Interpolationsformel mit $(J + \frac{1}{2})^3$ und $(J + \frac{1}{2})^4$ vernachlässigt wurden. Bei allen untersuchten Banden wurden die Nulllinien bestimmt und daraus $\omega_v'' = 2358.97 \text{ cm}^{-1}$ und $x_v'' \omega_v'' = 14.99$ gefunden, anstatt der Werte $\omega_v'' = 2345.16 \text{ cm}^{-1}$ und $x_v'' \omega_v'' = 14.445$ cm von Birge und Hopfield.

Es ist zunächst schwierig zu entscheiden, welche Zahlen die richtigen sind. Meine Zahlen sind aus den Nulllinien berechnet und geben eine viel bessere Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten für ν_0 (siehe Tabelle 11), aber sie wurden mit Hilfe einer grösseren Extrapolation erhalten als die Zahlen von Birge und Hopfield, die nach den Bandenköpfen berechnet sind.

Tabelle 11

V''	ν_0 beob.	ν_0 berechn.	ν_0 beob. — ν_0 berechn.
13	75633.30	75633.76	+ 0.46
14	73679.53	73679.52	— 0.01
15	71755.94	71755.26	— 0.68
16	69863.42	69866.98	— 2.44
17	67992.93	67996.68	+ 3.75
18	66163.46	66162.36	— 1.10
19	64358.44	64358.02	— 0.42
20	62583.18	62583.66	+ 0.48
21	60839.27	60839.28	+ 0.01

Wie es schon früher vorkam, gibt der Übergang von $V'' = 16$ und $V'' = 17$ eine Abweichung vom gesetzmässigen Verlauf. Es ist möglich, dass an dieser Stelle die Schwingungsniveaus gemeinsam mit allen Rotationsniveaus, die zu ihnen gehören, gestört sind. Nach der Berechnung von ω_v'' und $x_v'' \omega_v''$ kann man ν_0'' berechnen, d. h. die Wellenzahl der Nulllinie der Bande (0. 0). Die auf diese Weise erhaltene Zahl $\nu_0'' = 103767.06 \text{ cm}^{-1}$ unterscheidet sich von dem Wert von Birge und Hopfield $\nu_0'' = 103678$ um 90 cm^{-1} . Dieser Unterschied ist auf die Verschiedenheit der numerischen Werte für ω_v'' und $x_v'' \omega_v''$ in beiden Fällen zurückzuführen. Ausser den neun schon bekannten Banden des Systems ($b'X$) wurden noch vier neue Banden beobachtet und untersucht. Sie sind ihrem Aussehen nach den Banden $V'' = 18, 19, 20$ und 21 dieses Systems sehr ähnlich und in Bezug auf sie zu kurzen λ verschoben. Ihre Wellenlängen und Wellenzahlen sind in Tabellen 12, 13, 14 und 15 angegeben.

Die Berechnung der Konstanten für diese neuen Banden hat gezeigt, dass ihr unteres Niveau dasselbe ist wie in den entsprechenden Banden des Systems ($b'X$), aber B' etwas kleiner ist (siehe Tabelle 16). Dies veranlasst uns,

Tabelle 12

Platte № 102

Kante 1494.573 Å

 $V' = 1; V'' = 18$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν cm ⁻¹ berechnet	J	
					R	P
				66 907.31	0	
				908.55	1	
				908.75	2	
				907.91	3	
				906.02	4	
				903.09	5	
				901.70		1
				899.42	6	
				897.33		2
				894.40	7	
				891.92		3
				888.04	8	
				885.46		4
				880.94	9	
				877.97		5
				872.80	10	
10	1 495.446	66 869.68	-0.25	869.43		6
7	1 495.596	862.97	+0.64	863.64	11	
7	1 495.667	859.80	+0.04	859.84		7
7	1 495.826	852.69	+0.69	853.38	12	
7	1 495.879	850.32	-1.10	849.22		8
5	1 496.020	844.02	-1.91	842.11	13	
5	1 496.173	837.19	+0.36	837.55		9
8	1 496.333	830.04	-0.25	829.79	14	
8	1 496.417	826.29	-1.45	824.84		10
7	1 496.645	816.11	+0.32	816.43	15	
7	1 496.710	813.21	-2.13	811.08		11
8	1 496.962	801.96	+0.07	802.03	16	
7	1 497.144	793.84	+2.44	796.28		12
7	1 497.297	787.01	-0.42	786.59	17	
7	1 497.466	779.47	+0.97	780.44		13
10	1 497.668	770.47	-0.37	770.10	18	
10	1 497.829	763.29	+0.27	763.56		14
6	1 498.054	753.26	-0.69	752.57	19	
7	1 498.229	745.47	+0.16	745.63		15
10	1 498.473	734.60	-0.60	734.00	20	
10	1 498.652	726.63	+0.04	726.67		16
0	1 498.787	720.62				
5	1 498.931	714.21	+0.17	714.38	21	
7	1 499.096	706.86	-0.21	706.65		17
0	1 499.235	700.68				
7	1 499.397	693.47	+0.26	693.73	22	
10	1 499.575	685.56	+0.04	685.60		18
6	1 499.861	672.84	-0.81	672.03	23	
6	1 500.067	663.68	-0.18	663.50		19
8	1 500.406	648.62	+0.66	649.28	24	

Tabelle 12 (übertragen)

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν cm ⁻¹ berechnet.	J	
					R	P
8	1500.581	66 640.85		66 640.36		20
10	1500.856	628.64				
8	1500.937	625.04		625.50	25	
0	1501.058	619.67				
7	1501.147	615.72		616.18		21
7	1501.241	611.55				
8	1501.360	606.27				
6	1501.495	600.28		600.67	26	
6	1501.539	598.33				
8	1501.695	591.41		590.96		22
1	1501.796	586.93				
7	1501.945	580.33				
6	1502.087	574.03		574.80	27	
7	1502.302	564.51		564.69		23
6	1502.496	555.91				
7	1502.724	545.81		547.88	28	
7	1502.761	544.18				
8	1502.946	535.98		537.38		24
0	1503.082	529.96				
7	1503.247	522.66		519.92	29	
2	1503.400	515.89				
7	1503.535	509.92		509.02		25
2	1503.693	502.93				
6	1503.822	497.23		490.92	30	
5	1504.038	487.68				
7	1504.190	480.96		479.63		6
2	1504.355	473.67				
7	1504.467	468.72				
10	1504.778	454.98				
10	1504.938	447.92		(?) 449.19		27
7	1505.188	436.88				
8	1505.637	417.07		(?) 417.70		28
7	1505.957	402.95				
6	1506.375	384.53		385.18		
7	1506.439	381.71				
7	1506.809	365.41				
2	1506.933	359.95				
0	1507.125	351.49		351.61		29
0	1507.167	349.64				
7	1507.725	324.96				

$$\nu_0 = 66\,905.03 \quad B'_1 = 1.1419$$

$$B'_{18} = 1.6633$$

$$B'_1 - B'_{18} = -0.5214$$

$\nu_{\text{ber.}}$ in der fünften Kolonne für R- und P-Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 66\,906.30 \pm 2.2838 (J + \frac{1}{2}) - 0.5214 (J + \frac{1}{2})^2$$

berechnet.

Tabelle 13.

Kante 1536.060 Å.

Platten № 100, 101

 $V' = 1; V'' = 19.$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	ν ber. — ν beob.	ν cm ⁻¹ berechnet	J	
					R	P
8	1536.060	65 101.62		65 101.37 102.64 102.92 102.18 100.44 097.70	0 1 2 3 4 5	
5	1536.149	097.85	-0.15	095.79		1
7	1536.237	094.12		093.94	6	
5	1536.328	090.26		091.59		2
7	1536.460	084.67	+1.52	089.18	7	
2	1536.531	081.66	+1.76	086.19		3
7	1536.585	079.38	+0.51	083.42	8	
				079.89		4
				076.65	9	
5	1536.784	073.07		072.57		5
				068.87	10	
8	1536.911	065.57	-1.32	064.25		6
5	1537.001	061.76				
5	1537.045	059.90	+0.19	060.09	11	
5	1537.152	055.37				7
6	1537.177	054.31	+0.62	054.93		
7	1537.284	049.78	+0.52	050.30	12	
6	1537.410	044.45	+0.15	044.60		8
10	1537.544	038.78	+0.73	039.51	13	
6	1537.662	033.79	-0.53	033.26		9
7	1537.813	027.41	+0.30	027.71	14	
7	1537.947	021.74	-0.83	020.91		10
5	1538.111	014.81	+0.09	014.90	15	
5	1538.227	009.91				
5	1538.327	005.68		007.56		11
8	1538.432	001.24	-0.15	001.09	16	
5	1538.578	64 995.07		64 993.21		12
5	1538.685	990.56				
5	1538.782	986.37	-0.19	986.27	17	
6	1538.999	977.30	+0.55	977.85		13
8	1539.156	970.67	-0.21	970.45	18	
2	1539.249	966.74				14
9	1539.387	960.91	+0.56	961.48		
5	1539.558	953.70	-0.08	953.62	19	
7	1539.725	946.60	-2.49	944.11		15
7	1539.978	935.99	-0.21	935.78	20	
5	1540.083	931.56				
9	1540.220	925.78	-0.05	925.73		16

Tabelle 13 (übertragen)

I	$\lambda \text{ \AA}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$ berechnet.	J	
					R	P
5	1540.433	64 916.81	+0.13	64 916.94	21	
6	1540.685	906.19	+0.17	906.36		17
7	1540.898	897.22	-0.13	897.09	22	
2	1541.035	891.45				
9	1541.164	886.02	-0.07	885.95		18
4	1541.407	875.79	+0.45	876.24	23	
6	1541.536	870.36				
6	1541.662	865.06	-0.51	864.55		19
3	1541.808	858.91				
7	1541.938	853.45	+0.93	854.38	24	
2	1542.062	848.23				
9	1542.202	842.34	-0.19	842.15		20
2	1542.366	835.45				
5	1542.476	830.83	+0.68	831.51	25	
2	1542.633	824.23				
7	1542.757	819.02	-0.28	818.74		21
2	1542.922	812.09				
7	1543.051	806.67	+0.97	807.64	26	
2	1543.209	800.03				
8	1543.338	794.62	-0.30	794.32		22
2	1543.503	787.69				
7	1543.670	780.68	+2.08	782.76	27	
2	1543.814	774.64				
5	1543.938	769.41	-0.51	768.90		23
6	1544.080	763.48				
9	1544.315	753.62	+3.26	756.88	28	
5	1544.387	750.60				
8	1544.589	742.14	+0.33	742.47		24
8	1544.638	740.08				
9	1544.922	728.18	+1.81	729.99	29	
2	1545.138	719.13				
5	1545.210	716.12	-1.08	715.04		25
5	1545.407	707.87				
7	1545.594	700.04	+2.05	702.09	30	
7	1545.738	694.01				
7	1545.911	686.77	-0.17	686.60		26

$$\begin{aligned} \nu_0 &= 65\,099.08 & B_1' &= 1.1419 \\ & & B_{19}'' &= 1.6449 \\ & & B_1' - B_{19}'' &= -0.5030 \end{aligned}$$

$\nu_{\text{ber.}}$ in der fünften Kolonne für R- und P-Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 65\,100.35 \pm 2.2838 (J + \frac{1}{2}) 0.5030 (J + \frac{1}{2})^2$$

berechnet.

Tabelle 14

Kante 1579.098 Å

Platten № 100, 102

 $V' = 1; V'' = 20$

I	λ Å beobacht.	ν cm ⁻¹ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	ν cm ⁻¹ berechnet	J	
					R	P
7	1579.098	63 327.29		{ 63 327.04 328.36 332.87 328.08 326.48 323.93	0 1 2 3 4 5	
2	1579.119	326.44	+0.04			
9	1579.186	323.64	+0.29			
7	1579.269	320.43		{ 321.50 320.39		1
7	1579.376	316.14		{ 317.28 315.89	6 7	2
7	1579.498	311.21		{ 312.09 310.42		3
7	1579.636	305.72	+0.21		8	
5	1579.713	302.63	+0.35			4
2	1579.815	298.55		{ 303.98 298.80 296.56 290.70 288.20	9 10 11	5 6
6	1580.012	290.65		{ 281.63 278.85		7
7	1580.307	278.84		{ 271.60 268.53 260.59 257.25 248.61 244.99	12 13 14 15	8 9 10
7	1580.485	271.71	-0.11			
7	1580.570	268.31	+0.22			
9	1580.762	260.62	-0.03			
7	1580.835	257.70	-0.45			
7	1581.053	248.98	-0.37			
7	1581.112	246.62	-2.13			
5	1581.368	236.38				
7	1581.415	234.50		{ 235.67		11
7	1581.484	231.74	+0.03			
2	1581.661	224.67	-2.92		16	
9	1581.827	218.03	-0.45			12
5	1582.149	205.17	+1.70		17	
6	1582.218	202.41	+0.01			13
7	1582.512	190.67	+0.35		18	
5	1582.612	186.68	-0.40			14
5	1582.996	174.14	+0.06		19	
7	1583.046	169.35	-0.17			15
5	1583.254	161.05			20	
7	1583.375	156.23	+0.17			
5	1583.499	151.28	-0.16			16
6	1583.840	137.64	0		21	
8	1583.988	131.79	+0.29			17
2	1584.159	124.97			22	

Tabelle 14 (übertragen)

I	$\lambda\text{\AA}$ beobacht.	$\nu\text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	$\nu\text{ cm}^{-1}$ berechnet	J	
					R	P
8	1584.339	63 117.80	+0.12	63 117.92		18
7	1584.495	111.59	+0.48	112.07	23	
2	1584.665	104.82				
7	1584.839	097.89	-0.67	097.22		19
7	1585.005	091.28	-0.19	091.09	24	
5	1585.237	082.05				
8	1585.399	075.60	-0.05	075.55		20
7	1585.569	068.84	+0.31	069.15	25	
2	1585.618	058.93				
6	1585.954	053.53	-0.62	052.91		21
6	1586.151	045.69	+0.54	046.23	26	
2	1586.345	037.98				
2	1586.429	034.65				
8	1586.559	029.48	-0.17	029.31		22
2	1586.744	022.13	+0.22	022.35	27	
2	1586.950	013.95				
5	1587.176	004.98	-0.25	004.73		23
2	1587.394	62 996.33	+1.16	62 997.49	28	
5	1587.541	990.49				
8	1587.612	987.68				
8	1587.822	979.35	-0.16	979.19		24
2	1588.054	970.15	+1.52	971.67	29	
5	1588.239	962.81				
5	1588.597	948.62				
				944.88	30	
7	1588.762	942.08				
5	1589.023	931.75				
7	1589.188	925.29	-0.10	925.19		26
5	1589.455	914.64	+2.48	917.12	31	
6	1589.876	897.98	-1.24	896.74		27
6	1590.178	886.04	+2.34	888.38	32	
6	1590.644	867.61	-0.29	867.32		28
5	1590.777	862.36	-3.68	858.68	33	
6	1591.358	839.41	-2.49	836.92		29
5	1591.730	824.72	+3.30	828.02	34	

$$\nu_0 = 63\,324.74 \quad B'_1 = 1.1419$$

$$B''_{20} = 1.6265$$

$$B'_1 - B''_{20} = -0.4846$$

$\nu_{\text{ber.}}$ in der fünften Kolonne für R- und P- Zweige ist nach theoretischer Formel

$$\nu = 63\,326.01 + 2.2838 (J + \frac{1}{2}) - 0.4846 (J + \frac{1}{2})^2$$

berechnet.

Tabelle 15

Kante 1623.847Å

Platten № 100, 102

I	$\lambda\text{\AA}$ beobacht.	$\nu\text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	$\nu\text{ cm}^{-1}$ berechnet	J	
					R	P
7	1623.847	61582.15		61581.33	0	
				582.68	1	
				583.10	2	
				582.58	3	
2	1623.893	580.41		581.14	4	
				578.76	5	
6	1624.004	576.20		575.83		1
				575.45	6	
6	1624.122	571.72		571.68		2
				571.20	7	
6	1624.247	566.99		566.60		3
				566.03	8	
6	1624.402	561.11		560.58		4
				559.92	9	
2	1624.539	555.92		553.64		5
				552.88	10	
3	1624.677	550.69				
7	1624.826	545.05		545.76		6
				544.91	11	
7	1625.076	535.58		536.95		7
				536.00	12	
8	1625.301	526.95		527.20		8
				526.17	13	
8	1625.596	515.89		516.53		9
				515.40	14	
2	1625.722	511.13				
8	1625.880	505.15		504.92		10
				503.69	15	

Tabelle 15 (übertragen)

J	$\lambda \text{Å}$ beobacht.	$\nu \text{ cm}^{-1}$ beobacht.	$\nu_{\text{ber.}} - \nu_{\text{beob.}}$	$\nu \text{ cm}^{-1}$ berechnet	J	
					R	P
8	1626.244	61491.88		{ 61492.38		11
				{ 491.06	16	
8	1626.629	476.83		{ 478.91		12
				{ 477.49	17	
8	1626.976	463.72		{ 464.50		13
				{ 462.99	18	
8	1627.392	448.01		{ 449.17		14
5	1627.608	439.85		{ 447.56	19	
				{ 432.90		15
8	1627.808	432.30		{ 431.20	20	
5	1628.010	424.68				
8	1628.234	416.23		{ 415.69		16
7	1628.415	409.40		{ 413.90	21	
				{ 397.56		17
7	1628.729	397.56		{ 395.65	22	
2	1628.948	389.31				
8	1629.234	378.53		{ 378.49		18
2	1629.551	366.59		{ 376.51	23	
				{ 358.49		19
8	1629.797	357.33		{ 356.42	24	
2	1630.011	349.27				
2	1630.141	344.38				
7	1630.303	338.29		{ 337.57		20
6	1630.536	329.52		{ 335.39	25	
2	1630.715	322.79				
6	1630.893	316.40				
6	1630.947	314.07		315.70		21
2	1631.053	310.08		313.43	26	

$$\nu_0 = 61579.02 \quad B'_1 = 1.1419$$

$$B'_{21} = 1.6087;$$

$$B'_1 - B'_{21} = 0.4668$$

ν ber. in der fünften Kolonne für R- und P- Zweige ist nach der Formel
 $\nu = 61580.28 \pm 22838 (J + \frac{1}{2}) - 0.4668 (J + \frac{1}{2})^2$
 berechnet

die neuen Banden auf den Bandenzug (V'' , $V'=1$) des Systems ($b'X$) zurückzuführen.

Tabelle 16

V''	bei ($V'=0$)	B'' bei ($V'=1$)	B'_1
18	1.657	1.661	1.144 ₀
19	1.648	1.643	1.140 ₁
20	2.628	1.626	1.141 ₇
21	1.609	1.620	1.160 ₆

Die letzte Bande ($V''=21$), wo die Zweige P und R zusammenfallen, ist für die Berechnung von B' wenig geeignet. Der Mittelwert von drei ersten Werten für B'_1 beträgt 1.141₀. Der Wert der Grösse $\omega'_0 - x'_0 \omega'_0$, der gleich der Frequenzdifferenz der Nulllinien der Banden mit gleichem V'' ist, ist in Tabelle 17 angeführt.

Tabelle 17

V''	$\omega'_0 - x'_0 \omega'_0$
18	741.57
19	740.64
20	741.56
21	739.75

Tabelle 18

$\omega'_0 - x'_0 \omega'_0$	$2x'_0 \omega'_0$
$\omega'_0 - x'_0 \omega'_0 = 741.26$	
$\omega'_0 - 3x'_0 \omega'_0 = 733.12$	8.14
$\omega'_0 - 5x'_0 \omega'_0 = 724.6$	8.50

Mittelwert $\omega'_0 - x'_0 \omega'_0 = 741.26$ cm

Die von Birge und Hopfield entdeckten Banden d und e können jetzt auf die Übergänge von $V'=2$ und 3 des Systems $b'X$ auf das Normalniveau des Moleküls zurückgeführt werden. In der Tat sind die Banden d in Bezug auf die Banden ($V'=1$, V'') um $1474.38 = 741.26 + 733.12$ (Mittelwert von neun Banden) verschoben. Die Banden e sind in Bezug auf ($b'X$) um 2499.0 cm⁻¹ verschoben, was man sich als $741.26 + 733.12 + 724.6$ cm⁻¹ zusammengesetzt denken darf. Diese Zahlen sind in Tabelle 18 zusammengestellt und ermöglichen den Mittelwert $x'_0 \omega'_0 = 4.16$ und daraus die Werte $\omega'_0 = 745.42$ und $\omega'_0 = 749.58$ zu berechnen. Aus der Tabelle 18 folgt, dass der Koeffizient der Anharmonizität des Niveaus b' sehr klein ist.

Der Charakter des b' -Niveaus. Das Schema der Hauptelektronenniveaus des Stickstoffmoleküls ist als festgestellt zu betrachten. Die relative Lage der einfachen und dreifachen Niveaus ist aus der Zerlegung der Schwingungs- und manchmal der Rotationsstruktur schon längst bekannter Bandensysteme abzuleiten. Die Höhe des dreifachen Niveaus A (und folglich aller andern) oberhalb des einfachen Normalniveaus X wurde aus dem neuerdings von Kaplan¹ entdeckten und von Herzberg und Sponer² gedeuteten Interkombinationssystem bestimmt.

Viel schwerer ist es, die Beziehung der molekularen Niveaus zu den atomaren festzulegen. Dazu ist die Kenntnis der Dissoziationsenergie des Moleküls in verschiedenen Zuständen notwendig, sie muss zwar mit viel grösserer Genauigkeit bekannt sein, als bis jetzt erreicht wurde. So eine Beziehung wird gewöhnlich auf Grund indirekter Kennzeichen festgestellt. Eine entscheidende Rolle kann dabei das Auffinden solcher Stellen der Prädissoziation der Banden spielen, wo die Kurve der Potentialenergie des betrachteten Niveaus von dem horizontalen Teil (der näherungsweise mit der Asymptote zusammenfällt) der Kurve des störenden Niveaus ge-

¹ Joseph Kaplan, Phys. Rev. 45, 757 und 848, 1934.

² Herzberg G. und Sponer H., Zs. f. phys. Chemie, B. 26, 1, 1934.

schnitten wird. Der horizontale Teil der Kurve muss dem Zerfall des Moleküls in zwei Atome in einem gewissen angeregten Zustand entsprechen. Im Falle des Stickstoffmoleküls war es möglich, die Willkür bei einer derartigen Zusammenstellung auf ein Minimum zu reduzieren¹.

Das Schema des Stickstoffniveaus ist in Abbildung 3 wiedergegeben. Auf der Abszissenachse ist der Abstand zwischen den Kernen in \AA , auf der Ordinatenachse der Wert der potentiellen Energie in cm^{-1} angezeichnet. Im linken Teil sind die Höhe des Minimums der Kurven der potentiellen Energie, sowie die zwei Prädissoziationsstellen in den Niveaus B und C angegeben. Rechts findet man die Atomniveaus. Die Kurven sind nach aus der Literatur bekannten Konstanten mittels der Rydbergschen Formel berechnet². Durch zwei horizontale punktierte Linien sind die bekannten Prädissoziations-

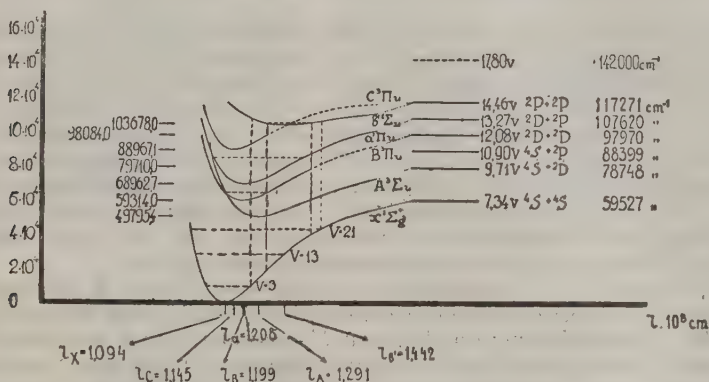


Abb. 3.

stellen in den Niveaus B^3 und a^4 bezeichnet. Wie aus der Zeichnung zu sehen ist, fallen sie fast mit den Schnittstellen dieser Niveaus und dem Niveau A zusammen. In das Schema der Abbildung 3 ist auch eine Kurve der potentiellen Energie des Niveaus b' eingezeichnet. Die horizontale punktierte Gerade, welche diese Kurve schneidet, zeigt die Lage des nullten Schwingungsniveaus. Birge und Hopfield (a.a.O.) haben im System ($b'X$) Banden von $V''=3$ bis 21 beobachtet, wobei deren Intensität ein schwaches Maximum ungefähr in der Mitte des Bandenzuges hatte.

Aus der Abb. 3 ist zu ersehen, dass bei dieser Lage des nullten Schwingungsniveaus des Zustandes b' die Beobachtungen an den Intensitäten der Banden dem Frack-Condon'schen Prinzip nicht widersprechen.

Die Form der Kurve der potentiellen Energie des Niveaus b' unterscheidet sich schon nach dem Aussehen stark von den Kurven anderer Niveaus. Dieser Umstand erschwert den Vergleich mit den atomaren Niveaus. Die Kurve der potentiellen Energie des Niveaus b' wurde unter der Voraussetzung berechnet, dass ihre Asymptote zu $P^2 + P^2$ führt, da dies recht wahrscheinlich ist. Der Unterschied dieses Niveaus von den anderen Niveaus wird besonders deutlich, wenn man die Werte der Meckeschen Konstante B_e/ω_e der verschie-

¹ Herzberg G. und Sponer H., a. a. O.

² Ragnar Rydberg, ZS. f. Phys., 73, 376, 1932.

³ Kaplan J., Phys. Rev., 37, 1406, 1931.—A. Van der Ziel, Nature, 133, 416, 1934.

⁴ Kaplan J. Phys. Rev. 46, 331, 1934.

denen Niveaus untereinander vergleicht. Diese Konstante bei verschiedenen Niveaus einer Reihe von leichten Molekülen hat die Werte die zwischen den Grenzen $8.5 \cdot 10^{-4}$ und $12 \cdot 10^{-4}$ liegen. In der Tabelle 19 sind die Werte B_e/ω_e für verschiedene Niveaus des Stickstoffmoleküls zusammengestellt.

Tabelle 19

Niveau	B_e/ω_e
$X (^1\Sigma)$	$8.49 \cdot 10^{-4}$
$A (^3\Sigma)$	$9.91 \cdot 10^{-4}$
$B (^3\Pi)$	$9.62 \cdot 10^{-4}$
$a (^1\Pi)$	$9.72 \cdot 10^{-4}$
$C (^3\Pi)$	$8.99 \cdot 10^{-4}$
$b' (^1\Sigma)$	$15.26 \cdot 10^{-4}$

Falls man die erste und letzte Zahl nicht in Betracht zieht, so ist der Unterschied der einzelnen Grössen vom Mittelwert (9.56) nicht grösser als 6%. Die Abweichung des ersten Wertes vom Mittelwert beträgt etwas mehr als 11%. Dies bedeutet, dass die Kraft der Wechselwirkung beider Atome, wenn sie auf denselben Abstand zwischen den Kernen bezogen wird, beträchtlich grösser ist, wenn sich das Molekül im Normalzustand befindet. In diesem Fall bilden die bindenden Elektronen eine geschlossene Schale $\sigma^2\pi^4$, und man kann annehmen, dass ihre Störung mit einer grösseren Schwächung der Molekülbindung verbunden ist, als bei einem Übergang des Moleküls aus einem Anregungszustand in einen anderen.

Die Grösse B_e/ω_e unterscheidet sich für das Niveau b' um mehr als 70% vom Mittelwert und dabei in anderer Richtung als beim Niveau X , d. h. dass die Molekülbindung im Zustand b' besonders stark geschwächt ist. Für diese Tatsache lassen sich die drei folgenden Erklärungen vorschlagen:

1. Man kann annehmen, dass das Gesetz der Wechselwirkung der Kernen sich bei grossen Abständen r zwischen ihnen ändert, und dass die Meckesche Beziehung dabei falsch wird. Das r des Niveaus b' ist in der Tat mit 1.442 \AA beträchtlich grösser, als bei den anderen Niveaus (siehe Abb. 3). Eine derartige Erklärung lässt aber unerklärt, warum gerade in diesem Niveau r so gross ist. Es ist viel grösser als im Normalniveau des molekularen Ions des Stickstoffs N_2^+ , das durch die vollständige Ablösung des äusseren Elektrons vom Stickstoffmolekül entsteht.

2. Das Niveau b' kann Abstoßungsniveau sein und das Minimum durch die Polarisationskräfte erzeugt werden. Es ist schwer die Wahrscheinlichkeit einer solchen Annahme zu beurteilen. Es sei jedoch bemerkt, dass die Elektronenspins in diesem Niveau gesättigt sind, da das Niveau einfach ist.

3. Am plausibelsten scheint mir die Annahme, dass beim Übergang des Moleküls in den Zustand b' das Elektron angeregt wird, welches in der molekularen Bindung einen grösseren Anteil hat, als in allen anderen Fällen. Wenn alle anderen Niveaus durch Anregung des π -Elektrons erhalten werden, so kann man im Niveau b' die Anregung des σ -Elektrons annehmen, das fester an das Molekül gebunden ist als das π -Elektron.

Anomalien. In den Banden des Systems b' (von $V''=13$ bis $V''=20$) wurden folgende Anomalien beobachtet¹.

1. In allen Banden waren stets die beiden Linien geschwächt, die mit dem Übergang von dem oberen Niveau $J=22$ zusammenhängen. Die Schwä-

¹ In der Bande $V''=21$ konnte die Anomalie infolge gegenseitiger Überdeckung der intensiven Linien des P -Zweiges und der schwachen Linien des R -Zweiges und umgekehrt nicht beobachtet werden.

chung dieser Linien ist anscheinend in verschiedenen Banden des Systems verschieden gross.

2. Einige Linien, die in der Nähe der geschwächten Linien liegen, waren verstärkt. In verschiedenen Banden waren Linien mit verschiedenen J verstärkt.

3. In einigen Fällen wurden ausser der Schwächung auch noch Verschiebungen der Linien beobachtet.

In der vorliegenden Arbeit werden nur die qualitativen Beobachtungen beschrieben. Eine quantitative Charakteristik ist erstens durch den zu grossen

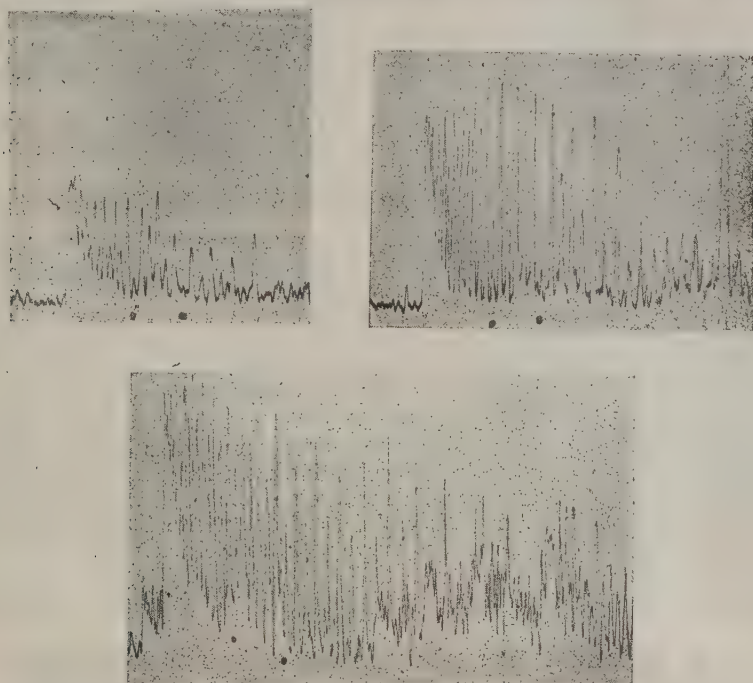


Abb. 4.

Kontrast der Schumannplatten und zweitens durch das ungenügende Auflösungsvermögen des Mikrophotometers, mit dem gearbeitet wurde, erschwert. Die erwähnten Anomalien bemerkt man in den Spektrogrammen der Abbildung 1, wo die geschwächten Linien der Banden $V'=0$, $V''=16$, 17 und 18 untereinander liegen und durch Zeichen hervorgehoben sind. Weiterhin sind die Anomalien in den Mikrophotogrammen der Abbildung 4 zu bemerken. Das Auflösungsvermögen der Mikrophotogramme ist kleiner als das der Aufnahmen, dafür sind aber die Intensitätsschwankungen deutlicher. Die geschwächten Linien sind durch Punkte hervorgehoben. Die an Spektren und Mikrophotogrammen durchgeführten Beobachtungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

Bande 1322 Å ($V'=0$, $V''=13$): $R(21)$ geschwächt und verschoben (siehe Tabelle 1); $P(23)$ fehlt. Das nicht aufgelöste Paar $R(22)$, $P(18)$ sehr verstärkt; die Linie $P(21)$ verstärkt.

Bande 1357 Å ($V'=0$, $V'=14$): R (21) und P (23) fehlen; das nicht aufgelöste Paar R (23), P (19) beträchtlich verstärkt; die Linie P (20) verstärkt.

Bande 1393 Å ($V'=0$, $V'=15$): Die nicht aufgelösten Paare R (21), P (17) und R (27), P (23), sehr stark geschwächt; das nicht aufgelöste Paar R (25), P (24) verstärkt. Die Intensitätsänderung ist nicht so scharf ausgeprägt wie in vorhergehenden Fällen.

Bande 1431 Å ($V'=0$, $V''=16$): Die nicht aufgelösten Paare R (24), P (17) und R (27), P (23) beträchtlich weniger geschwächt als in den anderen Fällen; das nicht aufgelöste Paar R (22), P (18) verstärkt. In dieser Beziehung ist eine gewisse Ähnlichkeit mit der Bande 1357 Å vorhanden. In der Bande 1431 Å wurde jedoch keine merkliche Verstärkung der Linie R (20) beobachtet, die für die Bande 1357 Å charakteristisch ist.

Bande 1470 Å ($V'=0$, $V''=17$): Die Linie R (21) sehr schwach und sehr stark verschoben. Die Linie P (23) beträchtlich geschwächt. Die Linien R (22) und P (24) etwas verstärkt.

Die beschriebenen Intensitätsanomalien wurden ganz regelmässig auf allen untersuchten Platten beobachtet.

Es ist schwer, die Verstärkungen der Intensität durch Überdeckung fremder Linien zu erklären. Solche Linien sind nur wenige vorhanden und gewöhnlich schwach. Die Wahrscheinlichkeit solcher Überdeckungen ist deshalb klein. Voraussichtlich ist die Erklärung darin zu suchen, dass die Störung der Eigenfunktion $\psi'(r)$ und die Eigenfunktion $\psi''(r)$ eine wellenartige Struktur haben und dass die Integrale $\int \psi'(r) M \cdot \psi''(r) dr$ infolge der verschiedenen Form der Funktion ψ'' (bei gleichem gestörtem ψ') für analoge Linien verschiedener Banden verschiedene Werte annehmen. Eine systematische Untersuchung solcher Intensitätsänderungen muss zeigen, ob man eine entsprechende quantitative Charakteristik der Störungen der Funktion ψ' bilden kann. Im vorliegenden Fall wird eine solche Untersuchung durch die Tatsache erleichtert, dass sich $\psi'(r)$ auf das nullte Schwingungsniveau bezieht und deshalb die Form der Kurve $\psi''(r)$ sehr einfach ist.

Optisches Staats-Institut. Leningrad.

В. М. ЧУЛАНОВСКИЙ. ВРАЩАТЕЛЬНАЯ СТРУКТУРА СИСТЕМЫ ПОЛОС ($b'X$) МАЛЕКУЛЫ АЗОТА В ШУМАНОВОЙ ОБЛАСТИ

РЕЗЮМЕ

Исследовалось в Шумановой области свечение азота. В качестве источника света служила кварцевая трубка end on. Напряжение 6000 В. Сила тока от 150 до 200 мА. Съемка делалась на прецизионном спектрографе Гос. Оптич. Института с решеткой в 1 м радиуса и 30 000 линиями на дюйм. Ширина щели 2.5—3.5 μ . Выдержка 15—30 минут. За нормали были взяты линии азота, углерода и ионизованной ртути (см. таблицу). Показано, что в условиях моих съемок можно производить интерполяцию с погрешностью, не превышающей 0.005 Å по линейной формуле в промежутке 49 Å (5.8 мм по пластинке); квадратичная формула при тех же условиях годна в пределах 268 Å (32 мм по пластинке). Длина волны отдельных линий полосы вычислялась по линейной формуле относительно некоторых промежуточных нормалей.

Была изучена вращательная структура системы полос ($b'X$) при V'' , меняющемся от 13 до 21 (см. фиг. 1). Система состояла лишь из ветвей

P и R (см. таблицы от 1 до 9), частично налагающихся. Верхний уровень интерпретирован как $^1\Sigma$. На основании комбинационных соотношений были найдены порознь B'_0 и B''_0 . Найденная величина $B'_0=1.144_0$ близка к величине, полученной Вотсоном и Кунтцем из частичного анализа полос системы ($b'X$).

Из хода кривой B'_v по V'' (см. фиг. 2) окончательно доказано, что нижний уровень системы есть нормальный уровень молекулы. Найденно $\alpha=0.0183$.

Найдено 4 новых полосы и показано, что они представляют собой прогрессию $V'=1$; $V''=18, 19, 20$ и 21 ; из анализа полос вычислено $B'_1=1.141_9$.

Показано, что системы полос d и e , открытые Вотсоном и Кунтцем, представляют собой V'' прогрессии при $V'=2$ и 3 . Из сопоставления моих чисел с числами Вотсона и Кунтца получено для уровня b' : $\omega'_e=745.42$ и $x'_e\omega'_e=4.16$. Уровень b' по своей природе отличается от остальных уровней (см. фиг. 3). Это особенно заметно из сопоставления постоянной Мекке (B_e/ω_e) для разных уровней (см. табл. 19). Некоторое отступление величины (B_e/ω_e) для нормального уровня от средней из остальных (кроме b') указывает на его относительно большую прочность. Это объясняется тем, что в невозбужденном состоянии молекула азота имеет прочную замкнутую оболочку $\sigma^2\pi^4$. На уровне b' связь, наоборот, очень сильно ослаблена. Наиболее вероятным автор считает, что уровень b' получается возбуждением более прочно привязанного σ -электрона, в то время как остальные возбужденные уровни молекулы получаются возбуждением π -электронов.

Качественно изучена аномалия уровня b' . Она сказывается в ослаблении 2-х линий ветвей P и R , связанных с верхним уровнем $J'=22$. В некоторых случаях наблюдается и смещение соответствующих линий. Из фиг. 1 и 4, где ослабленные линии отмечены, видно, что кроме аномально ослабленных линий имеются и аномально усиленные. Причем в разных полосах усилены разные линии и притом в различной степени. Такая аномалия могла бы получиться, если бы возмущение $\psi'(r)$ носило волнистый характер. Функция $\psi''(r)$ тоже волнистая. В результате, в зависимости от вида обеих функций интеграл $\int \psi'(r) M \psi''(r) dr$, определяющий вероятность перехода, может получить аномальные значения.

РЕФРАКЦИЯ ВОЛН НА МАТЕРИКОВОЙ ОТМЕЛИ

В. В. ШУЛЕЙКИНА

Явление, исследуемое в этой работе, известно с давних пор. Всякий, кому приходилось наблюдать волны в прибрежной зоне, знает, что, в каком бы направлении ни распространялось волнение в открытом море, непосредственно к береговой черте волна подходит по направлению, близкому к нормали. Давно также было найдено совершенно правильное объяснение рассматриваемого эффекта: объяснение, которое можно найти в любой книге по физическому мореведению. Именно, при произвольном начальном направлении движения волн мористый фланг их должен как бы обгонять бережной в виду того, что как правило глубина моря тем меньше, чем ближе к берегу располагается та или иная полоса; следовательно скорость элементов фронта волны должна быть тоже тем меньше, чем ближе к берегу проходит траектория данного элемента.

Однако объяснение это — чисто качественное. Никакого количественного анализа процесса, никакой теории его до настоящего времени дано не было. А между тем сам процесс является в высшей степени интересным как с теоретической точки зрения (в связи с динамикой и кинематикой волны), так и с прикладной. В самом деле, ведь внимательное наблюдение показывает, что в действительности волны далеко не всегда подходят к берегу по направлениям, близким к нормали: весьма часто они идут под довольно значительным углом.

К каким последствиям ведет такой «косой» прибой, знает всякий, кому приходилось в свежую погоду высаживаться со шлюпки на берег, лишенный всяких причальных приспособлений. Но помимо того совершенно несомненно, что косой прибой совсем иначе действует на береговые породы, иначе разрушает берег, наконец иначе влияет на портовые сооружения, по сравнению с прибоем, идущим по нормали к береговой черте.

Следовательно применительно к указанным случаям было бы весьма полезно знать наперед, при каких условиях волны будут подходить к берегу в направлении, близком к нормали, или под каким углом должна подходить волна в тех или иных конкретных условиях.

В переводе на язык точного анализа это значит, что мы должны: а) Найти связь между направлением подхода волн к данной точке и условиями распространения волны в исследуемом районе, а также характеристическими элементами самой волны. б) Найти уравнение луча (в том смысле, в котором понятие о луче применяется в оптике).

В настоящее время задача может быть разрешена чрезвычайно просто: стоит лишь воспользоваться методом исследования астрономической рефракции, который был когда то применен Ньютоном, но был им тщательно замаскирован от современников. Недавно этот метод был расшифрован А. Н. Крыловым¹ с таким мастерством, что невольно возникает сомнение, чем больше восхищаться—самим методом или его реставрацией?

§ 1. Скорость волн и показатель преломления

Во всех рефракционных задачах в качестве главного характеристического фактора фигурирует показатель преломления, меняющийся от точки к точке. Совершенно очевидно, что в нашем случае тоже необходимо ввести аналогичную величину, пока не появлявшуюся на страницах гидродинамики. Структура соотношения, выражающего этот коэффициент μ , здесь будет обычная, именно:

$$\mu = \frac{c_{\infty}}{c}, \quad (1)$$

причем через c обозначена скорость волны в данной точке, а через c_{∞} скорость в бездонном море (последняя играет ту же роль, что и скорость света в пустоте в задачах оптики).

Как известно:

$$c_{\infty}^2 = \frac{g\lambda_{\infty}}{2\pi}, \quad (2)$$

но λ_{∞} в свою очередь тоже является функцией c_{∞} :

$$\lambda_{\infty} = c_{\infty} \cdot T \quad (\text{вообще } \lambda = c \cdot T), \quad (3)$$

где через T обозначен период волны, который будет играть решающую роль во всех последующих соотношениях. Но на основании (1) и (3) можно выразить c_{∞} только через T (и разумеется, g):

$$c_{\infty} = \frac{g}{2\pi} T. \quad (4)$$

Значительно сложнее выражается скорость c на глубине конечной, соизмеримой с длиной волны. Именно:

$$c^2 = \frac{g\lambda}{2\pi} \cdot \text{th} \left(2\pi \frac{H}{\lambda} \right). \quad (5)$$

Здесь, как и в (2), длина волны сама является функцией c , но в отличие от (2) здесь невозможно представить c в виде явной аналитической функции от T и от нового аргумента H —глубины моря в данной точке. Однако не исключена возможность графического представления этой функции, совершенно необходимой для дальнейшего исследования. Чтобы получить его, попытаемся представить уравнение искомой кривой в параметрической форме. В качестве параметра выберем величину

$$x = 2\pi \frac{H}{\lambda}. \quad (6)$$

На основании (3), (5) и (6) напомним прежде всего:

$$\frac{c}{T} = \frac{g}{2\pi} \cdot \text{th } x. \quad (7)$$

¹ А. Н. Крылов. Ньютонова теория астрономической рефракции, Издание Акад. Наук СССР, 1935.

Затем, на основании (6) и (3) напишем:

$$\frac{H}{cT} = \frac{x}{2\pi} \quad (8)$$

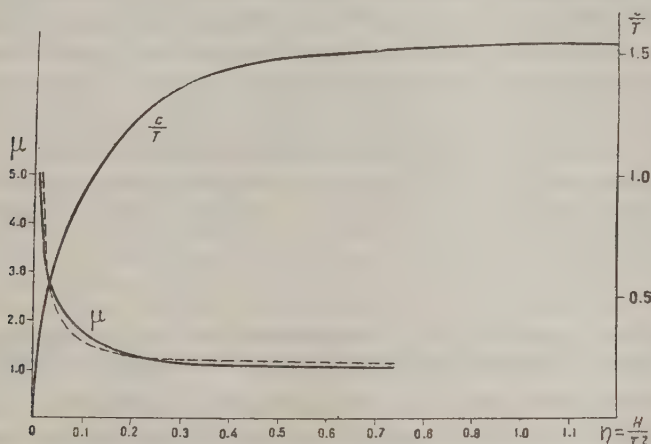
С другой стороны, согласно (7)

$$cT = \frac{g}{2\pi} \cdot T^2 \cdot \text{th } x, \quad (9)$$

а стало быть, на основании (8) и (9):

$$\frac{H}{T^2} = \frac{g}{4\pi^2} \cdot x \cdot \text{th } x. \quad (10)$$

Как видим, величины $\frac{H}{T^2}$ и $\frac{c}{T}$ оказываются функциями единственного аргумента: параметра x . Следовательно мы можем графически получить



Фиг. 1.

функциональную зависимость между $\frac{H}{T^2}$ и $\frac{c}{T}$, которая будет совершенно универсальной: она пригодится для исследования волн любого периода T .

Подставляя в уравнения (7) и (10) различные числовые значения параметра x , я определил эту зависимость, выражаемую кривой $\frac{c}{T}$ на фиг. 1. Как уже упоминалось, диаграмма фиг. 1 является универсальной. Для пользования ею необходимо лишь условную глубину моря η измерять не в метрах, а в единицах, равных одному метру, помноженному на квадрат периода волны (в секундах). Другими словами:

$$\eta = \frac{H}{T^2} \quad (11)$$

Для измерения скорости волн необходимо также пользоваться условной единицей, равной одному метру в секунду, помноженному на величину периода.

Диаграмма фиг. 1 показывает, что изменение скорости волн резко скаывается лишь до глубин порядка

$$\eta = 0.5 - 0.7;$$

на больших глубинах условная скорость асимптотически приближается к значению

$$\frac{c_{\infty}}{T} = 1.54, \quad (12)$$

характеризующему бездонное море.

В качестве иллюстрации отметим, что для волн с периодом в 6 сек. критической зоной окажется полоса с глубинами порядка 18—25 м. Для волн с периодом 4 сек. — полоса с глубинами 8—11 м, а для волн с периодом 10 сек. — с глубинами 50—70 м.

Любопытно отметить, что с этими величинами хорошо совпадают границы полосы взмучивания μ и λ , наблюдаемые во время штормов, что является вполне естественным: ведь появление формулы (5) на смену (2) физически означает, что придонные частички воды начали принимать участие в волнообразном движении; по мере уменьшения величины $\frac{H}{\lambda}$ роль их проявляется все заметнее и заметнее, стремясь сравняться с ролью поверхностных частиц в предельном случае, когда $\frac{H}{\lambda} = 0$ и процессы протекают так, как в приливной волне, где, отрешившись от трения, можно полагать, что весь слой гидросферы движется, как одно целое.

Получив кривую $\frac{c}{T}$ фиг. 1, остается лишь найти искомую связь между показателем преломления μ и глубиной η (измеренной в условных единицах). Легко видеть, что

$$\mu = \frac{c_{\infty}}{T} : \frac{c}{T}, \quad (13)$$

а потому для нахождения μ , соответствующего любому значению η на фиг. 1, достаточно просто разделить предельное значение ординаты $c_{\infty} = 1.54$ на значение ординаты $\frac{c}{T}$, отвечающее данной абсциссе η .

В результате подобных простых вычислений была получена кривая μ , нанесенная на том же чертеже фиг. 1. Как и следовало ожидать, за пределами зоны с глубинами 0.5—0.7 (условных единиц), кривая весьма близко прилегает к прямой: $\mu = 1$, асимптотически к ней приближаясь. Для некоторых вычислений (о них будет речь впереди) весьма полезно было бы выразить полученную кривую хотя бы приближенным уравнением. Прделанная проба показала, что к этой кривой довольно близко подходит гипербола, отнесенная к оси μ и к прямой $\mu = 1$, как к асимптотам, и выражаемая в такой системе координат уравнением:

$$\mu = 1 + \frac{m}{\eta} \quad (14)$$

или

$$\mu = 1 + \frac{mT^2}{H_0}, \quad (15)$$

где, на основании фиг. 1 можно полагать приблизительно

$$m = 0.05. \quad (16)$$

Уравнение (14) вполне удовлетворяет предельным условиям: при $\eta = 0$ оказывается $\mu = \infty$ и при $\eta = \infty$ (в бездонном море) $\mu = 1$. В заключение настоящего раздела остается добавить, что кривая μ , изображенная на фиг. 1, позволяет также определить, во сколько раз уменьшается длина волны при входе на мелководье, ибо, как легко показать, между первоначальной дли-

ной волны λ_∞ (в бездонном море) и длиной волны в пределах материковой отмели (λ) существует простая связь:

$$\lambda = \frac{\lambda_\infty}{\mu}. \quad (17)$$

На основании фиг. 1 длина волны уменьшается в 1.5 раза на глубине 0.125 условных единиц, в 2 раза — на глубине 0.75 тех же единиц, в 3 раза — на глубине 0.25 и так далее.

§ 2. Основные уравнения рефракции для морских волн.

Вывод этих уравнений для морских волн значительно упрощается по сравнению с аналогичной астрономической задачей. В самом деле, ведь в отличие от последней в нашем случае приходится рассматривать луч, отнесенный к прямоугольной, а не к полярной системе координат. В качестве одной из осей (оси X) естественно выбрать прямую, идущую вдоль береговой черты (положительным будет считаться направление слева направо). В качестве другой оси (Y) мы выберем нормаль к береговой черте, считая положительным ее направление от берега в море.

Пусть движение волн изображается лучом SA на фиг. 2. В какой то точке S элемент этого луча составляет некоторый угол α_1 с нормалью (с осью Y); в другой же точке на пути волн, в A , угол, под которым движется волны, будет α_0 . Разность $\alpha_1 - \alpha_0$ выражает собою непосредственно рефракцию волн на пути SA , ибо в данном случае не существует осложнения, вносимого кривизной земного шара, благодаря которой зенитные расстояния светил отсчитываются от прямых (земных радиусов), не параллельных одна другой. По примеру А. Н. Крылова разобьем весь путь SA на бесконечно малые элементы, причем деление произведем здесь, проводя прямые, параллельные оси Y и отстоящие одна от другой на расстоянии dx .

На фиг. 2 изображены три таких элемента пути, в пределах каждого из которых можно полагать глубину, а стало быть и показатель преломления μ постоянным; меняется он только при переходе от одного элемента к другому. На фиг. 2 надписаны значения, которые принимает μ на каждом из трех бесконечно малых этапов: μ_{k+1} , μ_k и μ_{k-1} (нумерация принята в направлении от берега в море).

На основании элементарного закона преломления

$$\mu_k \cdot \sin \varphi_{k+1} = \mu_{k+1} \cdot \sin \varphi_{k+1}. \quad (18)$$

С другой стороны, в виду параллельности всех секущих прямых

$$\sin \varphi_k = \sin \varphi_{k+1}. \quad (19)$$

Перемножение соответствующих частей равенств (18) и (19) дает:

$$\mu_k \cdot \sin \varphi_k = \mu_{k+1} \cdot \sin \varphi_{k+1}. \quad (20)$$

Аналогично можно было бы показать, что

$$\mu_{k-1} \cdot \sin \varphi_{k-1} = \mu_k \cdot \sin \varphi_k. \quad (21)$$

Следовательно, вообще говоря, опуская индексы, надо полагать:

$$\mu \cdot \sin \varphi = \mu_0 \sin \varphi_0 = \mu_0 \cdot \sin \alpha_0 = \sigma, \quad (22)$$

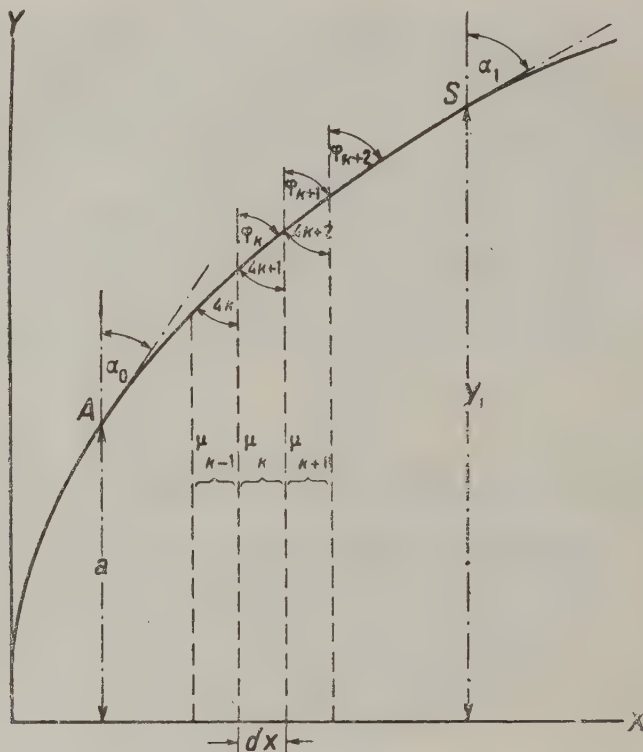
ибо очевидно

$$\varphi_0 = \alpha_0,$$

а отсюда непосредственно вытекает зависимость между функциями углов α_1 и α_0 , характеризующих движение волн в двух произвольных точках S и A . Именно:

$$\sin \alpha_0 = \frac{\mu_1}{\mu_0} \sin \alpha_1. \quad (23)$$

В § 3 будет показано, какое соотношение, важное для практических расчетов, выводится из (23). Теперь же постараемся использовать (22) для вывода уравнения луча.



Фиг. 2.

Из элементарных геометрических соотношений, которые легко получить на основании фиг. 2, следует:

$$\operatorname{ctg} \varphi = \frac{dy}{dx}, \quad (24)$$

а стало быть:

$$\sin \varphi = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}}. \quad (25)$$

Но ведь согласно (22) и (25)

$$\frac{\mu}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}} = \sigma. \quad (26)$$

Остается лишь решить это уравнение относительно производной $\frac{dy}{dx}$, после чего получится дифференциальное уравнение $l y c a$:

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^2 - 1}. \quad (27)$$

§ 3. Приближенное вычисление угла, под которым подходят волны

Воспользуемся уравнением (23) для вывода некоторых приближенных соотношений, весьма полезных для прикладных целей. Вспомним, что точная зависимость между показателем преломления μ и глубиной η (в условных единицах), выражаемая кривой μ на фиг. 1, может быть с некоторым приближением заменена гиперболической зависимостью (15). Вспомним также, что величина η просто связана соотношением (11) со значением глубины H , измеренной не в условных единицах, а в метрах.

Тогда, приняв во внимание все перечисленные соотношения, мы будем в праве написать:

$$\sin \alpha_0 = \frac{1 + \frac{mT^2}{H_1}}{1 + \frac{mT^2}{H_0}} \sin \alpha_1. \quad (28)$$

Здесь H_1 обозначает глубину в точке S , а H_0 —глубину в точке A . Наконец m представляет собой фактор с размерностью м·сек.⁻². Численная величина его, на основании фиг. 1, как помним, равна 0.05. Угол α_1 в соотношении (28) может меняться в пределах от 0 до 90°. О тех случаях, когда $\alpha_1 > 90^\circ$ (ветер с берега), будем говорить в § 4. Пока же отметим, что наибольший интерес представляет случай, когда в точке S волны распространяются параллельно береговой черте ($\alpha_1 = 90^\circ$). В этом случае очевидно

$$\sin \alpha_0 = \frac{1 + \frac{mT^2}{H_1}}{1 + \frac{mT^2}{H_0}}. \quad (29)$$

Интересны также случаи, когда задано направление, в котором распространяются волны вдали от берега, в открытом море, где глубину H_1 можно практически считать бесконечно большой. Тогда, если волны в открытом море идут под углом α_1 к оси Y , к полосе с глубиной H_0 они будут подходить под углом α_0 , определяющимся из соотношения:

$$\sin \alpha_0 = \frac{H_0 \cdot \sin \alpha_1}{H_0 + mT^2}. \quad (30)$$

По аналогии с (29) найдем, что если волны в открытом море идут в направлении, параллельном берегу, они будут подходить к полосе с глубиной H_0 под углом α_0 , который легко найти из соотношения:

$$\sin \alpha_0 = \frac{H_0}{H_0 + mT^2}. \quad (31)$$

Замечательно, что вид соотношений (28), (29), (30) и (31) совершенно не зависит от формы дна на пути между точками S и A : значение имеют лишь глубины в самих этих точках [в частности глубина в точке S может оказаться бесконечно большой, в соответствии с чем формула (28) перейдет в (30), а формула (29)—в (31)].

Все перечисленные соотношения говорят, что у самого уреза воды при $H_0 = 0$ угол α_0 тоже должен обратиться в нуль. Другими словами, если бы волна не разрушалась на некотором расстоянии от уреза воды, то она подходила бы к нему в с е г д а по нормали, независимо от предыдущей истории движения. Однако в действительности волна неизбежно разрушается на том или ином расстоянии a от уреза воды, а потому в формулы (28)—(31) необходимо вместо H_0 подставлять именно глубину, существующую на этом расстоянии от уреза (считая по нормали к береговой черте) в том случае, когда исследуется направление волны, набегающей на берег. Разумеется, если требуется определить, в каком направлении подходят волны, воздействующие на то или иное береговое (например портовое) сооружение, то вместо H_0 следует подставлять значение глубины именно в соответствующем пункте. Для иллюстрации приведем табличку, показывающую, под какими углами будут подходить волны к точкам, где глубина равна соответственно 1 и 2 м, при условии, что в открытом море волны идут в направлении, параллельном береговой черте. Вычисления проделаны (в круглых цифрах) по формуле (31) соответственно трем различным значениям периода волны T : 4, 6 и 10 сек.

Таблица 1.

$H_0 \backslash T$	$\alpha_1 = 90^\circ$			$\alpha_1 = 45^\circ$		
	4	6	10	4	6	10
1	45°	22°	9°	31°	15°	7°
2	57°	31°	16°	37°	22°	12°

Как видим, направление подхода волн здесь заметно отклоняется от нормали. Для сравнения в правой половине таблицы приведены углы, под которыми подходят волны при тех же значениях периода и при тех же значениях глубины в исследуемой точке, но при условии, что волны в открытом море идут по направлению, составляющему 45° с нормалью к береговой черте. Цифры вычислены по формуле (30). Отклонения от нормали здесь меньше, чем в случае волн, которые в открытом море шли вдоль берега.

§ 4. Вычисление формы луча

Несмотря на чрезвычайно простой казался бы вид дифференциального уравнения луча (27), выведенного в § 2, уравнение это в аналитической форме не интегрируется, ибо даже при самом простом рельефе дна и при замене μ его приближенным выражением (15) через η подинтегральная функция оказывается неинтегрируемой.

Однако ничто не мешает решить задачу графическим методом, исходя из диаграммы фиг. 1. Легко показать, что решение может быть выполнено применительно к любому профилю дна (при условии, что глубина моря является функцией одного лишь расстояния от берега), но мы ограничимся здесь лишь наиболее простым и в то же время наиболее распространенным случаем: положим, что глубина возрастает по линейному закону

$$\eta = ky; \quad k = \frac{d\eta}{dy}. \quad (32)$$

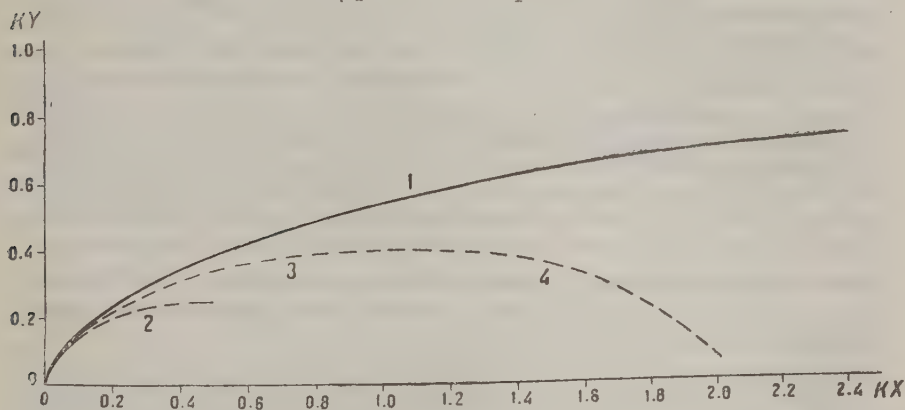
Но тогда на основании (27) и (32) можно будет написать:

$$dx = \frac{dy}{\sqrt{\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^2 - 1}} = \frac{d\eta}{k \sqrt{\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^2 - 1}}. \quad (33)$$

Вспомнив соотношение (22), нетрудно прийти к заключению, что параметр σ зависит от направления, в котором идут волны в пределах полосы с глубиной η_1 .

Остановимся сперва на том варианте, когда в открытом море волны идут в направлении, параллельном берегу. Тогда в формуле (22) придется положить

$$\mu_1 = 1 \text{ и } \sin \alpha_1 = 1.$$



Фиг. 3.

Следовательно по этой формуле будет:

$$\sigma = 1,$$

а вместо (33) можно будет написать:

$$k \cdot dx = \frac{d\eta_1}{\sqrt{\mu^2 - 1}}, \quad (34)$$

или иначе:

$$kx = \int_0^{\eta_1} \frac{d\eta}{\sqrt{\mu^2 - 1}}. \quad (35)$$

Располагая кривой $\mu(\eta)$, представленной на фиг. 1, легко графически найти интеграл, входящий в (35). В результате интегрирования получается зависимость между η и kx или, другими словами, по условию (32) зависимость между ky и kx .

Она представлена графически на фиг. 3 (кривая 1).

Совершенно очевидно, что кривая 1 рисует форму луча для любого значения периода T и любого уклона дна $\left(\frac{dH}{dy}\right)$. В самом деле, ведь на диаграмме фиг. 3 по оси абсцисс отложены не просто расстояния вдоль берега, а по оси ординат не просто рас-

стояния от берега, но соответствующие расстояния, помноженные на коэффициент k , от которого следовательно зависит масштаб чертежа.

Сам этот коэффициент, определяющий собою масштаб, выражается через период волны и уклон дна, ибо на основании (11) и (32):

$$k = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dH}{dy}. \quad (36)$$

Легко найти, в каких «рамках» заключена диаграмма фиг. 3 в том или ином конкретном случае. Так например, вспоминая три отдельных значения периода T , не раз приводившиеся выше, и полагая, что уклон дна равен 0.1, можно показать, пользуясь формулой (36), что при периоде в 4 сек. наибольшее расстояние от берега на фиг. 3 будет соответствовать 160 м, а наибольшее смещение вдоль берега 400 м. При том же уклоне дна $\left(\frac{dH}{dy} = 0.1\right)$ и периоде в 6 сек. соответствующие расстояния будут 360 и 900 м, а при периоде 10 сек. — 1 000 и 2 500 м. Если уклон иной, например если $\frac{dH}{dy} = 0.15$, то при тех же частных значениях периода T рамки диаграммы фиг. 4, разумеется, будут иные: при периоде 4 сек. соответственно 107 и 270 м; при периоде 6 сек. — 240 и 600 м; наконец при периоде 10 сек. — 670 и 1 670 м. Вычисления формы луча несколько не усложнятся, если окажется, что волны идут вдоль берега не в открытом море, как только что предполагалось, а в зоне, характеризующейся некоторой глубиной η_1 (условных единиц). Только в формуле (35) вместо μ^2 появится величина $\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^2$. Знаменатель последней дроби применительно к каждому частному случаю легко определить из соотношения (22), в которое придется внести заданные значения угла α_1 и показателя преломления μ_1 в той зоне, где волны идут под углом α_1 . В свою очередь μ_1 определится по диаграмме фиг. 1, ибо глубина моря η_1 (условных единиц) должна быть известна в заданной начальной зоне. Тогда останется лишь определить σ по формуле

$$\sigma = \mu_1 \cdot \sin \alpha_1, \quad (22')$$

подставить его значение в соотношение, которое возникнет взамен (35), и произвести графическую интеграцию.

Для примера на фиг. 3 изображены кривые 2 и 3, вычисленные таким образом. Кривая 2 соответствует случаю, когда волны идут параллельно берегу в зоне, где глубина равна 0.25 условных единиц. Кривая же 3 соответствует аналогичному направлению волн в зоне, где глубина равняется 0.40 условных единиц.

Все три кривых 1, 2, и 3 подходят к началу координат под прямым углом к оси абсцисс, как и следовало ожидать на основании сказанного в предыдущем разделе. В самом деле, как мы видели там, при всех условиях волна подходила бы по нормали к береговой черте, если бы она могла достигнуть самого уреза воды. В действительности же волна разрушается, достигнув зоны с некоторой конечной глубиной η_0 условных единиц (H_0 м).

Следовательно в природных условиях приходится говорить об углах, которые составляют найденные лучи с нормалью (с осью Y) на том или ином конечном расстоянии от оси абсцисс. Как видно на фиг. 3, круче всего подходит к берегу первый луч (кривая 1). Чем ближе к берегу лежит зона, в которой волны распространяются вдоль береговой черты, тем больше угол, составляемый с нормалью соответствующим лучом, когда он подходит к урезу воды на то или иное заданное расстояние.

Мы не будем здесь рассматривать тех случаев, когда скорость волн даже в открытом море обладает составляющей, направленной к берегу: без всяких пояснений очевидно, как будут проходить соответствующие лучи при этом условии. Напротив, совершенно необходимо сказать несколько слов по поводу поведения волн, разводимых береговым ветром, т. е. тех волн, начальная скорость которых обладает некоторой составляющей, направленной прочь от берега. Поведение же их весьма любопытно. В самом деле, так как формальная сторона теории рефракции совершенно не зависит от того, исследуются ли волны света или волны морские, то свойство сопряженных точек, известное из оптики, мы можем свободно перенести в гидродинамику. Сопряженными будут например точки S и A на фиг. 2, а потому луч, идущий из точки A в точку S , в точности совпадает с лучом, шедшим из точки S в точку A . Вот почему волны, созданные береговым ветром и первоначально распространяющиеся прочь от берега, могут проходить по направлению лучей, аналогичных тем, которые представлены кривыми 1, 2 и 3 на фиг. 3, но, разумеется, в противоположную сторону (от берега—в море).

Посмотрим, какова будет дальнейшая судьба этих волн, определяемая всецело величиной угла α_0 , имеющего место в зоне с глубиной η_0 и соответствующим показателем преломления μ_0 .

Нетрудно показать, что при условии

$$\mu_0 \cdot \sin \alpha_0 > 1 \quad (37)$$

волны достигнут некоторой зоны с глубиной η_1 и соответствующим показателем преломления μ_1 , определяемым из соотношения:

$$\mu_1 = \mu_0 \cdot \sin \alpha_0, \quad (38)$$

и здесь пойдут вдоль берега. Но в таком случае, они должны направиться дальше по пути, являющемуся зеркальным изображением первой части луча. Один из таких лучей, в конце концов загибающихся снова к берегу, представлен на фиг. 3: его начальная часть отмечена цифрой 4; в дальнейшем он продолжается веткой, отмеченной цифрой 2 (о ней говорилось выше).

При условии

$$\mu_0 \cdot \sin \alpha_0 = 1 \quad (39)$$

волны пойдут вдоль луча, совершенно аналогичного кривой 1 на фиг. 3 (но от берега в море). Где-то в открытом море они приобретут направление движения вдоль берега и когда-то вновь подойдут к береговой черте, перемещаясь «из бесконечности».

Наконец при условии

$$\mu_0 \cdot \sin \alpha_0 < 1 \quad (40)$$

волны никогда не повернут к берегу, а будут непрерывно уходить прочь от него.

§ 5. Исследование возможных погрешностей метода

При выводе всех соотношений в предыдущих разделах по необходимости были сделаны некоторые упрощающие допущения. Прежде всего предполагалось, что давление ветра на гребни волн не влияет на поведение волн. В настоящее время еще рано говорить о тех последствиях, к которым приводит подобное упрощение задачи, ибо совершенно неизвестен механизм обмена энергией между ветром и волной.

Но во всяком случае кажется весьма вероятным, что никаких существенных погрешностей здесь не возникает за исключением варианта, касающегося волн при береговом ветре: движение волн, характеризующееся лучом 4 на фиг. 3, будет точно следовать теории лишь в том случае, если береговой ветер, разведя волну, на некоторое время затихнет.

Второе упрощающее допущение, лежащее в основе выводов, заключается в том, что считается законным применять формулу (5) к случаю движения волны в районе с переменной глубиной, между тем, как строго говоря, эта формула выведена в предположении постоянства данной глубины H . Нетрудно показать, что это второе допущение совершенно законно.

В самом деле, ведь из всех участков кривых ϵ и μ , изображенных на фиг. 1, наименьшие сомнения могут вызывать те, которые соответствуют большим значениям η : когда глубины велики по сравнению с длиной волны, изменения скорости волны вообще невелики. Напротив, наибольшее неблагоприятное можно ожидать в применении к участкам, для которых η весьма мало, т. е. в применении к участкам, где длина волны весьма велика по сравнению с глубиной. Если удастся доказать, что к этим, наиболее сомнительным участкам применимо соотношение, выведенное для постоянных глубин, то тем самым очевидно будут реабилитированы все остальные части кривых фиг. 1.

А доказать это нетрудно. Пусть длина волны так велика по сравнению с глубиной, что скорость распространения волны выражается известным соотношением:

$$c = \sqrt{gH} \quad (41)$$

выведенным, строго говоря, в предположении, что H постоянно. Посмотрим, какова будет в действительности связь между ϵ и H , если глубина будет заведомо меняться по мере приближения волны к берегу.

Если в открытом море колебания уровня выразить простой гармонической функцией

$$\zeta = h_0 \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{T} t + \varphi\right), \quad (42)$$

то, как известно¹, закон колебаний в любой точке прибрежной зоны можно выразить совершенно точно, проинтегрировав дифференциальное уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(x \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right) + \chi \zeta = 0. \quad (43)$$

в котором, для краткости обозначено:

$$\chi = \frac{4\pi^2}{gT^2} \cdot \frac{dH}{dx}. \quad (44)$$

В результате оказывается, что на некотором расстоянии x от берега колебания уровня происходят по закону:

$$\zeta = \frac{h_0}{A} \cdot J_0(2\chi^{1/2} x^{1/2}) \cdot \cos\left(\frac{2\pi t}{T} + \varphi\right), \quad (45)$$

где, как обычно, символ $J_0(\xi)$ обозначает Бесселеву функцию нулевого порядка. A — константа. Профиль волны, выраженный этим уравнением, изображен на фиг. 4. Он соответствует очевидно и стоячей волне и распространяющейся применительно к некоторому определенному моменту времени.

¹ Нотасе Lamb, Hydrodynamics, p. 256, 1924.

Но в таком случае расстояния NL , LG , GE , EC и CA распространяющаяся волна пройдет в одинаковые промежутки времени, равные каждый половине периода волны. Если формула (41) верна, то средние скорости на соответствующих этапах должны относиться, как корни квадратные из глубин H_M , H_K , H_F , H_D и H_B , отмеченных на фиг. 4, или на основании известных простых геометрических соотношений, как корни квадратные из абсцисс точек M , K , F , D и B . Другими словами, формулу (41) можно проверить, посмотрев, будет ли оставаться постоянным, на всех этапах, отношение половины длины волны к корню квадратному из абсциссы соответствующего гребня или подошвы волны, т. е. будет ли справедливо соотношение:

$$\frac{x_N - x_L}{\sqrt{x_M}} = \frac{x_L - x_G}{\sqrt{x_K}} = \frac{x_G - x_E}{\sqrt{x_F}} = \frac{x_E - x_C}{\sqrt{x_D}} = \frac{x_C - x_A}{\sqrt{x_B}}. \quad (46)$$

Так как речь идет не об абсолютных величинах, а лишь об их отношениях, то все величины, входящие в (46), будет удобнее выразить в некотором условном масштабе. Так, вместо разностей абсцисс x_N , x_L и т. д. можно взять соответственные разности квадратов аргументов (ξ) Бесселевой функции $J_0(\xi)$, при которых эта функция обращается в нуль, ибо, как следует из (45):

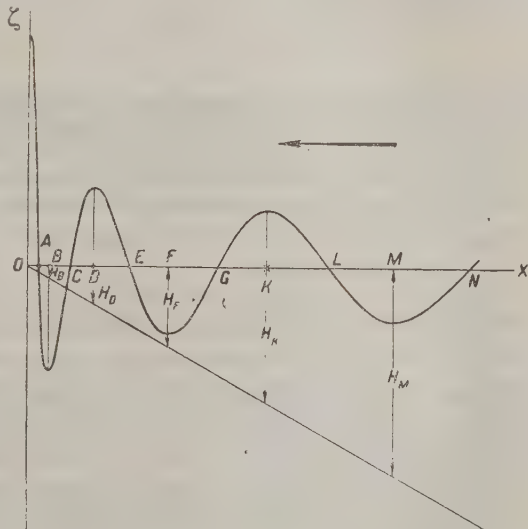
$$x = \frac{\xi^2}{4\kappa}. \quad (47)$$

Вместо же корней квадратных из абсцисс точек M , K , F , D и B можно будет взять первые степени тех аргументов Бесселевой функции, при которых эта функция обладает (соответственно) максимумом или минимумом. Все операции чрезвычайно просты, ибо необ-

ходимые корни табулированы в математических справочниках¹. Взяв их отсюда, легко получить табл. 2 (стр. 1368).

Как видно из таблицы, отношение $\frac{\xi_{n+2}^2 - \xi_{n-1}^2}{\xi_{n-1}^2}$ практически остается постоянным на всех этапах движения волны (лишь у самого берега наблюдается отклонение на 1.6‰ на этапе CA). Следовательно на всех этапах должно удовлетвориться и соотношение (46).

Итак, формула, выражающая связь между скоростью волны и глубиной, оказывается так же хорошо приложимой к движению при переменной глубине, как приложима она к движению при постоянной глубине. Разумеется, крутизна склона $\frac{dH}{dx}$ при этом считается не слиш-



Фиг. 4.

¹ Например E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln.

ком большой: в пределах одной длины волны глубина изменяется лишь на некоторую ее долю.

Т а б л и ц а 2

Точка	$J_0(\xi)_{\max}^{\min}$ ξ_{n+1}	$J_0(\xi) = 0$ ξ_n	ξ_n^2	$\xi_{n+2}^2 - \xi_n^2$	$\frac{\xi_{n+2}^2 - \xi_n^2}{\xi_n}$
A		2.40	5.77		
B	3.83			24.7	6.4
C		5.52	30.5		
D	7.04			44.6	6.3
E		8.65	75.0		
F	10.17			64.0	6.3
G		11.79	139		
K	13.32			83.0	6.3
L		14.93	222		
M	16.47			104	6.3
N		18.07	326		

W. W. SHOULEJKIN. REFRACTION OF WAVES ON CONTINENTAL SHOAL SUMMARY

1) The known formula (5) connects the velocity of waves with the depth and period only in a vague form. The present paper establishes this dependence in an obvious form. It is represented on fig. 1 by the curve $\frac{C}{T}$ built in a parametric form.

2) On fig. 1 on the axis of abscissae are plotted the values of depth (η) measured in conventional units equal to one meter multiplied by the square period. On the axis of the ordinates (in accordance with the curve $\frac{C}{T}$) are plotted the velocities measured in conventional units equal to one meter per second multiplied by the value of the period. Application of this manner makes the diagram of fig. 1 universal and suitable for investigation of waves of any period.

3) It is found that, according to theory, that a noticeable decrease of velocities begins in the zone with depths of about 0.5—0.7 conventional units. Physically it means, that here, the layers of water located at the very bottom begin to come into motion. It is pointed out that during storms the agitation of silt also begins in this very zone.

4) The idea about the index of refraction, which characterises the layer of water of a given depth is introduced into the dynamics of the sea wave. The structure of the formula (1) which expresses this value is the same as in optics: in this case the role of velocity of light in the vacuum belongs to the velocity of waves (of the same period) in a bottomless sea. It stands to reason that contrary to electromagnetic waves, this velocity is different for waves of different periods.

5) The dependence between the index of refraction μ and the depth η (conventional units) is determined on the basis of the curve $\frac{C}{T}$. The curve μ plotted on the same diagram on fig. 1 proves to be universal, applicable for all values of period T .

6) The index of refraction commences to differ noticeably from the

unit in the very same critical zone 0.5—0.7 of conventional units, already mentioned in § 3.

7) A hyperbola expressed by a very simple equation approaches rather closely the transcendental curve $\mu(\eta)$. For this reason a corresponding ratio between a certain plain index of refraction and depth H can be used for certain approximate computations of applied importance. This ratio is reproduced as follows:

$$\eta = 1 + \frac{mT^2}{H}.$$

Here m is a certain factor, with a dimension of acceleration and defined from fig. 1. It may be assumed that $m=0.05$.

8) The method of Newton-Krylov, which served for the investigation of astronomical refraction, was applied to the investigation of waves on the continental shoal.

9) Differential equation of the beam, drawing the way of the waves in shallow water was obtained

$$\frac{dy}{dx} = \sqrt{\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^2 - 1},$$

where σ is determined on the basis of border conditions.

10) A detailed investigation is made of the phenomenon most frequently encountered in nature, when the depth changes according to linear law, when going further away from the shore. The form of the beam is computed by means of graphic integration of the right part of the equation

$$kx = \int_0^{\eta_1} \frac{d\eta}{\sqrt{\left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^2 - 1}}$$

is computed for four cases.

The results are presented on the diagram of fig. 3.

11) The same as fig. 1 the fig. 3 is likewise universal, it can be applied not only for all periods, but also for any slope of the bottom.

This is due to the fact, that on the axis of the abscissae are plotted not simply the shiftings along the shore, but also the shiftings multiplied by a certain factor k , which determines the scale of drawing. On the axis of the ordinates are also plotted not the distances from the shore, but these distances multiplied by the same factor k . This factor itself is expressed very simply:

$$k = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dH}{dy}.$$

12) The curve 1 on fig. 3 represents the form of the beam for that particular case, when the waves run parallel to the shore in an open sea. The curves 2 and 3 correspond to the cases, when a similar motion of the waves is observed in a zone with depths equal respectively to 0.25 and 0.4 of conventional units.

13) The behaviour of waves produced by the shore-wind is investigated. It is proven that these waves can spread in the manner shown by the beam 4 plotted on fig. 3: having reached a certain zone the beam may run parallel to the shore line, and then approach the shore on the branch 2.

14) Conditions (37), (39) and (40) are found, in which the waves which arose from the shore wind, either turn towards the shore, after having reached a certain zone, situated at a terminal distance from the shore, or go

away into the open sea and only from there once more return to the shore, or do not return to the shore at all.

15) Approximate ratios (28), (29), (30) and (31) are deduced which are good for the solution of certain applied problems. They make possible the computation of the approximate value of the angle α_0 (with the normal to the shore line), under which the waves approach the zone with the certain depth H_0 ; the angle α_1 is to be found, under which the waves run in the zone characterised by a certain depth H_1 . In particular, if the waves in the open sea run parallel to the shore, then they must approach the zone with the depth H_0 under angle α_0 , determined from the formula:

$$\sin \alpha_0 = \frac{H_0}{H_0 + mT^2}$$

16) In all computations it is necessary to substitute H_0 by the value of the depth either of the zone, where the investigated structure (or rock) is located, or by the value of the depth in the zone, which the waves reached without being destroyed. If they would reach the very border of the water (calm level) without being destroyed, then they would reach it in all cases on the normal.

17) It is shown, that the initial formula (5) is very true both in the case of varying and constant depths (it being deduced in the latter case).

Institute of Physical Geography
of Academy of Science of USSR
Department of theoretical Geophysics.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАСТИЧНО-ВЯЗКИХ СВОЙСТВ ТОРФЯНОЙ
МАССЫ

М. Н. ВОЛАРОВИЧА, Н. Н. КУЛАКОВА и А. Н. РОМАНСКОГО

(Представлено академиком П. П. Лазаревым)

ВВЕДЕНИЕ

Исследование вязкости и пластичности торфяной массы представляет большой интерес в связи с развитием гидравлического способа добычи торфа. При этом способе торфяная залежь размывается струей воды, а затем перекачивается на поля сушки по трубам (1). Как ясно, физико-механические свойства перекачиваемой массы в этом случае играют решающую роль. Исследование вязкости торфяной массы производили Н. В. Земцов, Н. А. Галыбин, Л. С. Апт (2) методом вращающегося цилиндра, причем вычисляли кажущуюся вязкость и нашли, что она уменьшается с увеличением скорости вращения цилиндра.

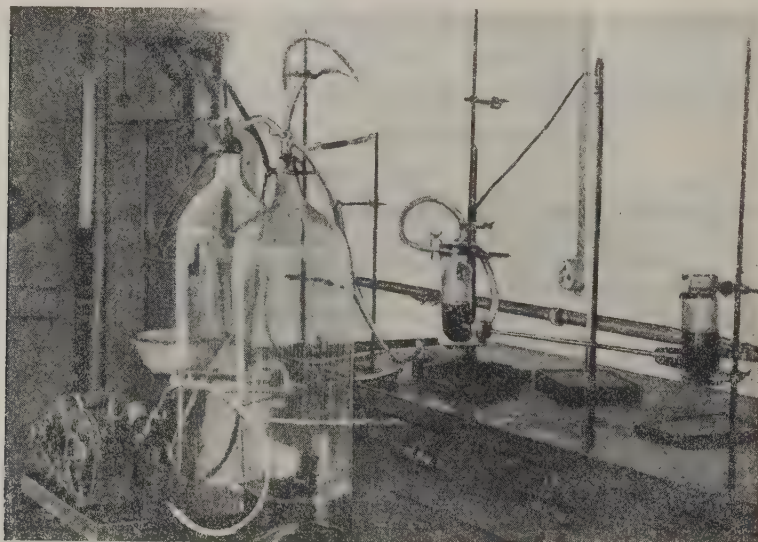
В предыдущих работах (3) М. Волярович с рядом сотрудников подтвердил приложимость теории Бингама с точностью до нескольких процентов для пластичных дисперсных масс (глины, краски, тесто). В своих работах М. Волярович пользовался прибором, основанным на принципе вращения цилиндра. Однако для изучения пластично-вязких свойств торфяной массы мы сочли желательным, имея в виду необходимость рассчитывать течение торфяной массы по трубам при гидравлическом способе добычи торфа, воспользоваться принципом капиллярного вискозиметра. Ряд авторов (4) нашел, что теория Бингама находит подтверждение для пластичных дисперсных систем высокой концентрации в приборах типа капиллярных вискозиметров.

Описание метода

Наш прибор отличался от обычных вискозиметров своими значительными размерами. Действительно, у такой системы, как торфяная масса, даже предварительно переработанная, попадают частицы весьма грубой дисперсности, которые могут засорять узкую трубку вискозиметра. Поэтому мы в своем приборе пользовались трубками радиусом от 0.197 до 0.518 см. Длина трубок варьировала от 50 до 100 см. На фиг. 1 изображен общий вид прибора. Два одинаковых цилиндрических стеклянных сосуда емкостью по 400 см³ посредством резиновых пробок соединялись трубкой указанных выше размеров. Сосуды имеют деления, каждое из которых соответствует 50 см³. Левый сосуд вискозиметра с помощью трехходового крана соединяется с двумя бутылками по 30 л,

играющими роль маностатов для вакуума и повышенного давления. Максимальная величина давления была 350 мм Нг.

Вначале прибор заполняли торфяной массой так, чтобы она доходила до средней метки в обоих сосудах (как представлено на фиг. 1). Далее под вакуумом массу засасывали в левый резервуар так, чтобы в правом она опустилась на два деления ниже; в левом она поднималась соответственно на два деления выше. Затем отсчитывали время, в течение которого 200 см³ массы перетекали под некоторым давлением из левого сосуда в правый. Как ясно, в таком случае избыточное гидростатическое давление массы в первой половине опыта компенсировалось давлением обратного знака в течение второй половины опыта.



Фиг. 1.

Соединяя левый сосуд прибора попеременно с вакуумом и повышенным давлением, можно было многократно заставлять перетекать массу в том и другом направлении, причем расхождения отдельных отсчетов не превышали 1%. Следует упомянуть, что емкость маностатов оказалась недостаточной и давление, которое измерялось обычным ртутным манометром, изменялось в течение опыта на 3—4%. Беря среднее значение начального и конечного давления, мы считаем, что делали ошибку не свыше 1%.

Испытание прибора нормальными вязкими жидкостями

Для проверки прибора было произведено несколько испытаний всех употреблявшихся трубок с глицерином и машинным маслом, вязкость которых при той же температуре определялась в обычном вискозиметре Убеллоде. В табл. 1 и 2 представлены результаты, полученные в нашем приборе для трубки радиусом $R = 0.377$ см и длиной $l = 100$ см. В третьем и четвертом столбцах этих таблиц приведены начальное (P_1) и конечное (P_2) значения давления, в пятом столбце среднее значение давления (P), в шестом—время протекания 200 см³ жидкости (τ). Во втором столбце

стрелки указывают протекание жидкости в прямом и обратном направлении. Из 7 и 8 столбцов, где даны значения η и $\Delta\eta$, видно, что цифры вязкости, вычисленные для различных давлений по обычной формуле Пуазейля, совпадают вполне удовлетворительно.

Таблица 1

 $t = 14^\circ$ Машинное масло. Трубка: $R = 0.377$ см. $l = 100$ см. $V = 200$ см³













№		P_1	P_2	P	τ в сек.	η в пуазах	$\Delta\eta$
1		60.5	53.5	57.0	8.8	0.266	-0.000
2		53.0	50.5	51.8	9.8	0.269	+0.003
3		36.0	34.0	35.0	14.6	0.272	+0.006
4		23.5	22.5	23.0	21.0	0.257	+0.009
Среднее					—	0.266	± 0.005 $\pm 2\%$

Таблица 2

 $t = 15^\circ$ Глицерин. Трубка: $R = 0.377$ см. $l = 100$ см. $V = 200$ см³

№		P_1	P_2	P	τ в сек.	η в пуазах	$\Delta\eta$
1		155.0	152.0	153.5	29.6	2.41	+0.05
2		157.0	153.0	155.0	29.0	2.38	+0.02
3		121.0	118.0	119.5	37.6	2.38	+0.02
4		104.0	101.0	102.5	42.6	2.32	-0.04
5		83.0	81.0	82.0	53.6	2.33	-0.03
6		49.5	46.0	47.8	91.6	2.33	-0.03
Среднее					—	2.36	± 0.03 $\pm 1.3\%$

Однако из сравнения с данными, полученными в вискозиметре Убеллоде, обнаружим, что в нашем приборе цифры всегда получаются преувеличенными. Для масла в нашем примере по Убеллоде получилась $\eta = 0.227$ пуаза вместо 0.266 (см. таблицу 1), для глицерина по Убеллоде $\eta = 2.08$ пуаза вместо 2.36 (см. таблицу 2).

Расхождение не может быть объяснено поправкой на кинетическую энергию, которая составляет не более 2%. С другой стороны, турбулентный режим не имеет места, поскольку если принять число Рейнольдса равным 1 000, то критическая скорость для масла в трубке с $R = 0.377$ см

получится $u_k = \frac{R_2 \cdot \eta}{2R_0} = \frac{1\,000 \cdot 0.227}{2 \cdot 0.377 \cdot 0.871} = 345$ см/сек. Максимальная скорость в нашем приборе при протекании масла была 102 см/сек. Для глицерина в той же трубке критическая скорость u_k по вычислению равна

2 300 см/сек., а при экспериментах мы имели скорости максимум $u = 35$ см/сек. По нашему мнению расхождение вызвано турбулентным движением у концов трубки, которое обычно учитывается согласно предложению Couette'a в виде поправки λ на длину трубки. Обозначая эффектив-

ную длину трубки $l_{eff} = l + \lambda$, мы вычисляли ее из пропорции $\frac{l_{eff}}{l} = \frac{0.266}{0.277}$ и получили в нашем примере для масла $l_{eff} = 117$ см, а для глицерина $l_{eff} = 113$ см. Среднее значение получается 115 см.

В табл. 3 приведены данные для трубок, которые нами употреблялись, причем 4 первые трубки были стеклянные, а пятая железная.

Таблица 3

Трубка	1	2	3	4	5
R , см	0.197	0.377	0.377	0.518	0.468
l , см	50	50	100	50	71.3
l_{eff} , см	51.5	58	115	56.8	76

Описание образцов торфа

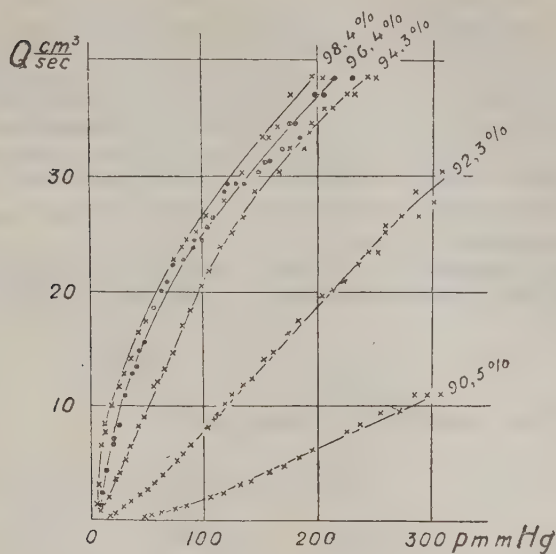
Для проведения исследования вязкости и пластичности торфомасс в нашем распоряжении были два образца торфа-сырца. Образец № 1—древесно-осоковый со сфагнумом, образец так называемых низинных торфов, его состав: осока—48%, древесные остатки—30%, сфагнум—15% и пушица—10%. Степень разложения—45%, зольность—9.1%, влажность доставленного нам сырца—76%.

Образец № 2 из имевшихся в нашем распоряжении торфов представляет собою верховой торф, пушицево-сфагновый с древесными остатками: степень его разложения—38%, зольность—6%, влажность доставленного нам сырца—86%. Состав этого торфа: сфагнум—50%, пушица—25%, древесные остатки—15% и шейхерия—10%. Ботанический состав и степень разложения названных образцов торфа были определены в центральной аналитической лаборатории при Моск. торфяном институте. Зольность и влажность определены в нашей физической лаборатории лаборанткой Е. В. Студеновой. Образцы торфа были доставлены с Редкинских торфоразработок с торфяной опытной станции Института торфа.

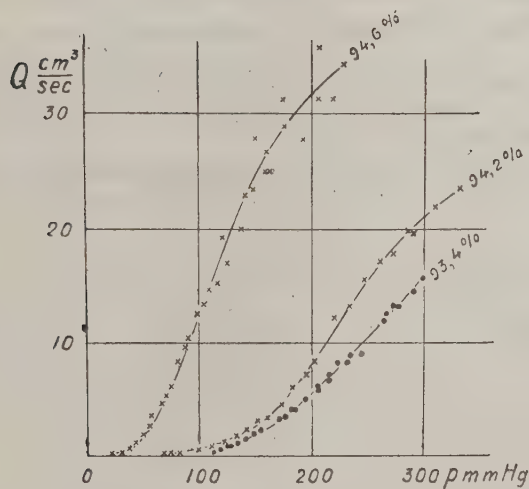
Каждый из исследуемых образцов торфа предварительно один раз пропускался через мясорубку № 5 и затем разбавлялся до требуемой влажности водой, после чего масса разминалась и перемешивалась рукой. От каждой из приготовленных таким образом масс брали две пробы для контрольного определения влажности, а остальная масса подвергалась исследованию на вязкость и пластичность в описанном приборе. Пропуская торф через мясорубку, мы следовали в этом отношении методике, принятой в Институте торфа и применяемой при вискозиметрических определениях при практических анализах торфа. Определение влажности велось обычным методом.

Вычисление пластичных постоянных торфяной массы

На фиг. 2 изображена часть результатов, полученных для образца торфа № 1 (трубка: $R=0.197$ см; $l=50$ см), причем по оси ординат отложено давление в мм Hg, а по оси абсцисс объем Q , протекающий в единицу времени ($Q = \frac{V}{\tau}$, где V —общий объем, а τ —время в секундах). На фиг. 3 представлены аналогичные данные для образца торфа № 2. Как видно



Фиг. 2.



Фиг. 3.

из этих рисунков, экспериментальные кривые получаются как-раз такого типа, как и для других коллоидов и дисперсных систем. При малых давлениях получается характерный структурный режим, а при больших давлениях в согласии с данными Wo. Ostwald'a (5) и его сотрудников наступает anomальное турбулентное движение, о чем подробнее будет сказано ниже.

В приборе описанного типа не удалось наблюдать давление P_0 , соответствующее начальному моменту сдвига, однако наличие предельного напряжения сдвига (Fließfestigkeit) для торфяной массы не вызывает сомнения. Для подтверждения этого были проделаны специальные опыты, при которых торфяная масса засасывалась под вакуумом в вертикальную трубку. Поднятие массы наблюдалось только при некотором определенном давлении, и хотя точно определить это давление оказалось затруднительным, однако порядок величины θ , вычисленной из этих опытов ($\theta = \frac{RP_0}{2l}$), для различных масс оказался тот же, что и из вычислений по кривым, изображенным на фиг. 2 и 3.

Вычисления постоянных пластичного потока—бингамовской вязкости η и Fließfestigkeit θ —производились по уравнению Buckingham'a (1)—Reiner'a (2):

$$Q = \frac{V}{\tau} = \frac{\pi R^4}{8\eta l_{eff}} \left(P - \frac{8l\theta}{3R} + \frac{16l^4\theta^4}{3R^4P^3} \right). \quad (1)$$

Уравнение (1) мы приводим к обычному виду:

$$Q = \frac{k}{\eta} \left(P - \frac{4}{3}P_0 + \frac{P_0^4}{3P^3} \right), \quad (2)$$

где

$$k = \frac{\pi R^4}{8l}, \quad \text{а} \quad P_0 = \frac{2l\theta}{R}.$$

Взяв из кривой $Q-P$ две точки, удаленные друг от друга, и решая уравнение 4-й степени относительно P_0 , вычисляли $\frac{k}{\eta}$ и P_0 , откуда легко определяются значения η и θ . Предельное напряжение сдвига θ вычислялось в дин/см², а бингамовская вязкость η —в пуазах.

Несколько пар точек Q, P давали обычно значения η и θ , не отличающиеся более чем на 3—4%.

В табл. 4—11 дано сравнение экспериментальных данных ($Q_{\text{эксп.}}$) и результатов вычислений по формуле (1) ($Q_{\text{вычисл.}}$) из полученных значений θ и η .

Таблица 4

Торф № 1. Влажность 87.1%. $R = 0.518$ см. $\theta = 1450$ дин/см². $\eta = 9.24$ пуаза

P мм Hg	207	225	250	275	300	310
$Q_{\text{вычисл.}}$	0	0.2	0.82	2.0	3.1	3.7
$Q_{\text{наблюд.}}$	0.4	0.5	0.85	2.0	3.0	3.65

Таблица 5

Торф № 1. Влажность 89%. $R = 0.377$ см. $\theta = 349$ дин/см². $\eta = 1.83$ пуаза.

P мм Hg	100	125	150	175	200
$Q_{\text{вычисл.}}$	1.36	3.7	6.0	8.4	11.9
$Q_{\text{наблюд.}}$	1.4	3.6	6.0	8.4	11.8

Таблица 6

Торф № 1. Влажность 90.5%. $R = 0.377$ см. $\theta = 89$ дин/см². $\eta = 0.367$ пуаза

P мм Hg.	50	70	100	150	200
$Q_{\text{вычисл.}}$	6.2	13.5	23.3	42.1	61
$Q_{\text{наблюд.}}$	6.4	13.8	24.0	42.9	61

Таблица 7

Торф № 1. Влажность 92.3%. $R = 0.377$ см. $\theta = 30.2$ дин/см². $\eta = 0.196$ пуаза

P мм Hg	40	50	60	70	80
$Q_{\text{вычисл.}}$	21.4	29.5	36.1	46	50.9
$Q_{\text{наблюд.}}$	21.6	28.5	36.0	45	50.8

Таблица 8

Торф № 1. Влажность 94.3%. $R = 0.197$ см. $\theta = 11.1$ дин/см². $\eta = 0.072$ пуаза

P мм Hg	20	30	40	50	60
$Q_{\text{вычисл.}}$	3.2	5.4	7.57	9.9	11.9
$Q_{\text{наблюд.}}$	3.2	5.4	7.60	10.0	12.0

Таблица 9

Торф № 2. Влажность 96.7%. $R = 0.197$ см. $\theta = 22.4$ дин/см². $\eta = 0.075$ пуаза

P мм Hg	20	40	60	80	100
$Q_{\text{вычисл.}}$	1.85	5.8	10.0	14.5	18.6
$Q_{\text{наблюд.}}$	1.8	5.8	10.0	14.4	18.8

Таблица 10

Торф № 2. Влажность 95.5%. $R = 0.197$ см. $\theta = 112$ дин/см². $\eta = 0.176$ пуаза

P мм Hg	80	100	150	200	250	300
$Q_{\text{вычисл.}}$	2.15	3.6	8.3	12.9	17.5	22.5
$Q_{\text{наблюд.}}$	2.2	3.7	8.0	12.8	17.8	23

Таблица 11

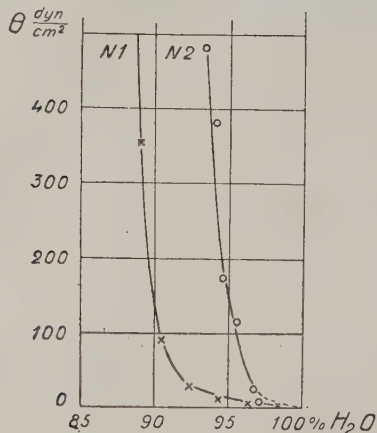
Торф № 2. Влажность 97.1%. $R = 0.197$ см. $\theta = 8$ дин/см². $\eta = 0.046$ пуаза

P мм Hg	10	15	20	24	30
$Q_{\text{вычисл.}}$	2.05	3.8	5.47	6.8	8.9
$Q_{\text{наблюд.}}$	2.1	3.9	5.5	6.8	9.0

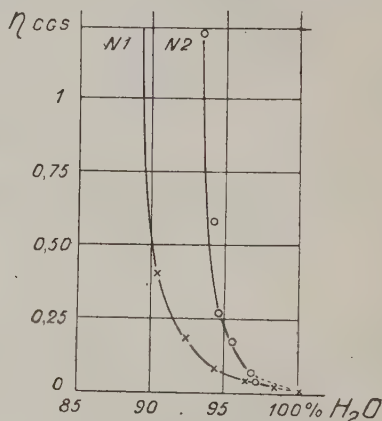
Как видно, совпадение теории с опытом оказывается вполне удовлетворительным. Дальнейшая проверка теории получается при сравнении результатов для одной и той же массы, полученных в трубках разного размера. В табл. 12 и 13 приведены соответствующие данные, причем ясно, что θ и η являются константами, которые не зависят от размеров прибора.

Зависимость вязкости торфяной массы от влажности

Испытание торфяной массы производилось при различной влажности, причем торф № 1 был изучен в пределах от 87.4 до 98.4% содержания



Фиг. 4.



Фиг. 5.

воды, а торф № 2 от 93.4 до 97.1%. Содержание воды в торфяной массе определяли обычным способом—высушиванием при 110° до постоянного веса. Результаты измерений представлены в табл. 12 и 13 и изображены на фиг. 4 и 5, причем по оси абсцисс отложена влажность, а по оси ординат на фиг. 4—предельное напряжение сдвига θ в дин/см^2 , а на фиг. 5 вязкость η в пуазах.

Таблица 12

Предельное напряжение сдвига θ и бингамовская вязкость η торфа № 1

№	Влажность в %	Трубка		θ в дин/см^2	η в сантипуазах
		R в см	l в см		
1	87.4	0.518	50	1450	924
2	89	0.377	50	349	183
	89	0.518	50	365	188
Среднее				357	186 ± 3

Таблица 12 (продолжение)

№	Влаж- ность в %	Трубка		θ в дин/см ²	η в санти- паузах
		R в см	l в см		
3	90.5	0.197	50	88	39.5
	90.5	0.377	50	89	36.7
	90.5	0.366	55.5	97	43
			Среднее	91	40 ± 3
4	92.3	0.197	50	29.7	18.2
	92.3	0.377	50	30.2	19.6
	92.3	0.336	55.5	29.2	18.3
			Среднее	29.7	$18,7 \pm 0,9$
5	94.3	0.197	50	11.1	7.2
	94.3	0.377	50	12.2	9.4
	94.3	0.366	55.5	13.2	7.8
			Среднее	12.2	8.1 ± 1
6	96.4	0.197	50	6.07	3.95
	96.4	0.336	5.55	6.0	4.2
			Среднее	6.03	$4.1 \pm 0,1$
7	98.4	0.197	50	2.4	2.3

На фиг. 4 и 5 видно, что зависимость θ и η от содержания воды имеет такой же характер, как и для других пластических масс. В некотором интервале влажности обе константы весьма сильно возрастают, причем у образца № 2 это возрастание выражено более резко, чем у № 1. Нам представляется, что на основании измерений пластичных постоянных торфяной массы можно также судить о количестве связанной воды в торфе, как это удалось показать для других дисперсных масс (9). Действительно при одном и том же содержании воды (θ и η) значительно больше у образца № 2, а в соответствии с ботаническим составом этих торфов можно считать, что образец № 2 содержит намного больше связанной воды, чем № 1. Свободной дисперсионной среды у торфа № 2 оказывается меньше и предельное напряжение сдвига его и бингамовская вязкость по этой причине больше. Нам представляется, что опыты по изучению физико-механических свойств торфа, проведенные в связи с вопросом о связанной воде, имеют значительный интерес для проблемы искусственного обезвоживания торфа, научные основы которой разрабатывали Wo. Ostwald (10) и Свен Оден (11).

Э ф ф е к т с к о л ь ж е н и я

Известно, что дисперсная масса при протекании через трубку может обнаружить эффект скольжения по стенкам (12). Вычисляя дополнитель-

Таблица 13

Предельное напряжение сдвига θ и бингамовская вязкость η торфа № 2

№	Влаж- ность в %	Трубка		θ в дин/см ²	η в санти- пуазах
		R в см	l в см		
1	93.4	0.377	50	483	118.1
	93.4	0.377	100	465	118.4
	93.4	0.518	50	485	123.3
	93.4	0.468*	71.3	492	132
			Среднее	481	123
2	94.2	0.377	50	380	57.8
3	94.6	0.197	50	167	26.3
	94.6	0.377	50	181	28.1
			Среднее	174	27.2
4	95.5	0.197	50	112	17.6
	95.5	0.336	55.5	122.2	17.9
			Среднее	117	17.8
5	96.7	0.197	50	22.4	7.5
6	97.1	0.197	50	8.0	4.6
	97.1	0.336	55.5	9.2	4.8
			Среднее	8.6	4.7

* Трубка железная.

ный объем, протекающий через трубку за счет эффекта скольжения, по формуле Buckingham'a (13), мы нашли его весьма незначительным для стеклянных трубок. Однако при испытании железной трубки (трубка № 5 в табл. 3) выяснилось, что в этом случае эффект скольжения имеет огромное значение, причем, как ясно, наибольшую роль этот эффект играет при малых скоростях. В табл. 14 представлены результаты попытки исследования торфа № 2 с влажностью 93.4% в железной трубке, причем в первой строке приведены значения давлений P , а во второй—

Таблица 14

Торф № 2. Влажность 93.4%. $R = 0.486$ см. $\theta = 492$ дин/см². $\eta = 1.32$ пуаза

P мм Hg	102	120	140	150	170	200	250
$Q_{\text{наблюд.}}$	4.4	6.6	9.6	11.6	17	25.2	40
$Q_{\text{вычисл.}}$ (без поправ.)	0	0.4	4.0	5.8	11.4	16.5	29.5
ΔQ (поправка на скольжение)	4.4	5.3	6.1	6.6	7.0	8.8	11.0

наблюдаемые значения Q . В третьей строке даны цифры Q , полученные из вычислений по формуле (1), а в четвертой—поправка Buckingham'a

на скольжение ΔQ . Как видно, при малых давлениях ΔQ составляет 100% эффекта, при давлении в 250 мм она все еще достигает 25%. Сумма цифр третьей и четвертой строки достаточно хорошо совпадает с наблюдаемыми значениями Q , помещенными во второй строке.

Исследования в этом направлении продолжаются, причем в первую очередь нами была измерена в согласии со взглядами П. А. Ребиндера (14) константа, характеризующая смачиваемость торфяной массой стекла и железа, а именно краевой угол. Несмотря на неправильную форму капли торфяной массы (торф № 2 с содержанием воды 93.4%), обладающей значительной пластичностью, краевые углы оказались в общем хорошо воспроизводимыми, что видно из табл. 15.

Приведенные результаты вполне подтверждают наше предположение, что различие в свойствах смачиваемости, а следовательно и в прилипании торфяной массы на стекле и железе обуславливает эффект скольжения в железной трубке. Для глицерина краевые углы получились почти одинаковые на стекле $\varphi=57^\circ 30'$, а на железе $\varphi=62^\circ 10'$.

Таблица 15

Смачиваемость поверхности стекла и железа торфяной массой

Капля на стекле	Капля на железе
33°00	75°20
31°20	77°10
33°00	78°00
30°50	78°40
Среднее . 32°00	Среднее . 77°20

Аномальное турбулентное движение

В заключение рассмотрим вопрос о переходе от ламинарного режима к турбулентному движению торфяной массы. Мы уже по поводу отдельных кривых, дающих зависимость расхода торфяной массы от давления (см. фиг. 2 и 3), отмечали, как при некоторых значениях кривые загибают вверх, что говорит о возрастании кажущейся вязкости с увеличением скорости движения. Как известно, это общее свойство зелей; кажущаяся вязкость их сначала уменьшается с ростом скорости, а затем снова возрастает. Известно, что это новое возрастание кажущейся вязкости наступает при скоростях меньших, чем те, при которых возникает турбулентное движение чистой воды. Оствальдом (15) было высказано предположение, подтвержденное экспериментальными данными, что причиной этого возрастания кажущейся вязкости является турбулентное движение, возникающее в коллоидных системах раньше, чем в чистой воде.

Рассмотрение полученных нами кривых в некоторых случаях дает возможность приближенно установить для некоторых из исследуемых торфяных масс момент перехода от ламинарного потока к турбулентному, и вычислить для разных масс как значение так называемой критической скорости, так и числа Рейнольдса. Табл. 16 и представляет результаты этих вычислений для некоторых торфомасс, а на фиг. 6 имеется попытка графически представить зависимость числа Рейнольдса от влажности для торфа № 1. Интересно сопоставить эту фигуру с фиг. 4. Там при влажности около 91—92% с уменьшением ее начинается резкий подъем кривых θ и η ; на фиг. 6 влажности 92—93% соответствует резкое изменение числа Рейнольдса. Как видно, наши данные об аномалии турбулентного движения вполне согласуются с цитированными выше работами Wo. Ostwalda.

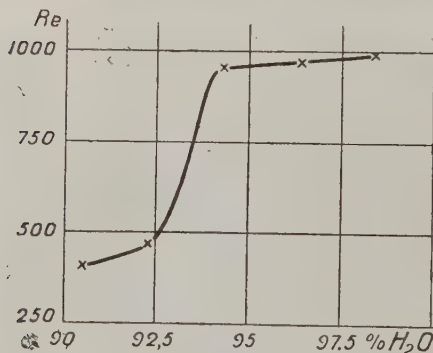
Таблица 16

Критическая скорость и число Рейнольдса для торфомасс различной влажности

Влажность в %	η в пуазах	R в см	Q в см ³ /сек.	u_c в см/сек.	Re
Торф № 1					
98,4	0.023	0.197	7	57	988
96,4	0.041	0.197	12	98	970
96,4	0.041	0.336	21	60	960
94,3	0.08	0.197	21	172	955
94,3	0.08	0.377	45	102	945
94,3	0.08	0.336	40	114	950
92,3	0.194	0.197	28	230	465
92,3	0.194	0.377	56	125	490
90,5	0.40	0.377	75	170	403
Торф № 2					
97,1	0.046	0.197	11	90	880
96,7	0.075	0.197	21	164	860
94,6	0.272	0.377	44	125	310

З а к л ю ч е н и е

1. В приборе, основанном на принципе капиллярного вискозиметра, изучены пластичные свойства торфа, причем радиус трубок вариировал от 0.197 до 0.518 см, а длина от 50 до 100 см.



Фиг. 6.

2. Экспериментальный материал подтвердил приложимость теории пластичного потока Bingham'a с точностью до нескольких процентов. Вычисления пластичных постоянных предельного напряжения сдвига θ и бингамовской вязкости η производились по формуле Buckingham'a-Reiner'a, а именно:

$$Q = \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4}{8\eta l_{eff}} \left(P - \frac{8l\theta}{R} + \frac{16l^4\theta^4}{3R^4P^3} \right).$$

3. Зависимость θ и η от содержания воды изучена для двух образцов торфа, причем для торфа, у которого согласно ботаническому составу связанной воды должно быть больше, θ и η оказываются также значительно больше.

4. Для железной трубки обнаружен значительный эффект скольжения, который находится в согласии с опытами по определению смачиваемости посредством краевого угла.

5. Обнаружена аномалия турбулентного движения торфяной массы в согласии с работами Wo. Ostwald'a, E. N. Da C. Andrade и E. Hatschek'a.

Московский торфяной институт.
Физическая лаборатория.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классон Р. Э., Кирпичников В. Д., Стадников Г. Л., Гидроторф, т. 1, 1923; т. 2, 1927.
2. Труды Научно-исслед. торфяного ин-та, вып. 7, 1931.
3. Wolarowitsch M., Журн. приклад. физики, 7, 25, 1930; Труды Ин-та Прикладной минералогии, № 66, 1934; Волярович М. и Толстой Д. М., Журн. физ. химии, 4, 815, 1933; Доклады Акад. Наук СССР, 9, 557, 1934; Kolloid ZS., 69, 1934; Волярович М. и Самарина К., Kolloid ZS., 69, 1934; Волярович М. Kolloid ZS., 70, 1934.
4. Scott Blair a. Crowther E. M., Journ. Phys. Chem., 33, 321, 1929; Scott Blair G. W., Kolloid ZS., 47, 76, 1929; Rheology J., 1, 127, 1930; Малышев А. и Царевич К., Нефтяное хозяйство, 1, 34, 1934; Picho, M., Journ. de phis. et l. Rad., 7, 205, 1932.
5. Ostwald Wo., Averbach R., Kolloid ZS., 38, 261, 1926; Ostwald Wo. Kolloid ZS., 43, 199, 1927; Ostwald Wo. und Trakas V., Kolloid ZS., 68, 211, 1934; Lese auch folgende Arbeiten: E. N. Da C. Andrade u. Lowis L. W., Kolloid ZS., 38, 261, 1926; Hata-schek E. u. Jane R. S., Kolloid ZS., 39, 366, 1926; Rabinerson A. und Fuchs G., Kolloid ZS., 65, 307, 1933; 66, 303, 1934.
6. Buckingham E., Prac. Am. Soc. Test. Mat., 21, 1154, 1921.
7. Reiner M., Kolloid ZS., 39, 80, 1926.
8. Wolarowitsch M., loc. cit.
9. Wolarowitsch M. und Samarina K., loc. cit.
10. Ostwald Wo., Kolloid ZS., 29, 316, 1921; 30, 119, 197, 1921; 31, 197, 1922; 32, 137, 1923; 42, 1927; KB. 21, 97, 1925.
11. Sven Oden, Mexhanick avvattning av tow, Ingeniors Vetenskaps Akademien Haudingar № 46, Русский перевод «Торфяное дело», 1927.
12. Scott Blair E. W., Trans. Cer. Soc., 30, 138, 1931.
13. Buckingham E., loc. cit.
14. Ребиндер, П. А., Физико-химия флотационных процессов, Госуд. инст. цветных металлов, 1933.
15. Ostwald Wo., loc. cit.

M. VOLAROVIČ (WOLAROWITSCH), N. KULAKOFF und A. ROMANSKY. UNTERSUCHUNG DER PLASTISCH-VISKOSEN EIGENSCHAFTEN DER TORFMASSE

ZUSAMMENFASSUNG

1. In einem auf dem Prinzip des kapillären Viskosimeters beruhenden Apparat wurden die plastischen Eigenschaften des Torfes untersucht, wobei der Halbmesser des Röhren vor 0.197 cm bis 0.518 cm schwankte und die Länge von 50 bis 100 cm.

2. Das experimentelle Material hat die Anwendbarkeit der Bingham'schen Theorie des plastischen Stromes mit einer Genauigkeit bis auf einige Prozente bestätigt. Die Berechnungen der Plastizitäts Konstanten: der Fließfestigkeit θ und der Bingham'schen Viskosität η wurden ausgeführt.

3. Die Abhängigkeit von θ und η von dem Wassergehalt wurde für zwei Torfproben untersucht, wobei für den Torf, bei dem nach der botanischen Zusammensetzung der Gehalt an gebundenem Wasser höher sein muss, sich θ und η gleichfalls bedeutend grösser erwiesen.

4. Für die eiserne Röhre wurde ein bedeutender Gleiteffekt festgestellt, der im Einklang mit den Experimenten zur Bestimmung der Benetzbarkeit durch den Randwinkel steht.

5. Es wurde die Anomalie der turbulenten Bewegung der Torfmasse in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Wo. Ostwald, E. Hatschek und E. N. da C. Andrade festgestellt.

Hochschule für Torfindustrie.
Physikalisches Laboratorium.
Moskau.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Действие на металлы и сплавы легкого углеводородного топлива

Л. Г. ГИНДИНА и Р. С. АМБАРЦУМЯНА

(Представлено академиком В. А. Кистяковским)

СООБЩЕНИЕ I

Действие бензинов на металлы и сплавы

Введение. Своеобразие механизма процессов коррозии металлов неэлектролитами. Коррозия металлов углеводородным топливом. Методология исследования. Действие на металлы бензинов. Значение влаги, растворенной в топливе. Влияние ТЭС'а. Резюме.

I.

В современном учении о коррозии металлов почти совсем не отражена коррозия растворами, характеризующимися минимальной электропроводностью, т. е. неэлектролитами. Отчасти это оправдывается тем, что она обнимает сравнительно узкий круг встречающихся в практике процессов. Однако вряд ли можно усомниться в высоком интересе, представляемом ими для всего учения о коррозии металлов. Уже a priori, сопоставляя процессы коррозии неэлектролитами, в которых металл гибнет, атакуемый нейтральными частицами, с процессами коррозии электролитами, в которых он разрушается под натиском ионов, нетрудно догадаться о их глубоком своеобразии не только в смысле феноменологическом, но и в смысле механизма развития, требующего своего особого истолкования. Если вспомнить при этом о все возрастающем практическом значении многих из этих процессов, то становится еще более заманчивой задача их систематического исследования.

II.

Коррозия металлов неэлектролитами еще слишком мало изучена для того, чтобы претендовать на ее детальную теоретическую интерпретацию. Речь может идти пока лишь о тех или иных гипотетических построениях, схематически рисующих основные стадии развития коррозионного процесса. Весьма вероятно, что первой стадией его, аналогично тому, что мы встречаем при гетерогенном катализе и коррозии электролитами [Mark (1) и Pitsch (2) и др.], является адсорбция металлом частиц агрессо-

ра, вернее всего сольватированных; поляризованные в силовом поле металла частицы адсорбируются «активными» центрами его поверхности, определенным образом на них ориентируясь и возможно подвергаясь «активации». Кстати пассивирование металла может быть трактовано при этом как «отравление» активных центров, блокирование их иными атомами или молекулами, например кислорода, серы и т. д.

Вторая же стадия процесса характеризуется тем, что атомы пространственной решетки металла образуют с адсорбированными частицами химическое соединение, которое выделяется за ее пределы. Отличительной особенностью рассматриваемого процесса, по нашему мнению, надо считать то, что именно металлические атомы, а не ионы связываются с частицами; связываются посредством тех валентных электронов, которые, кочуя от одного атома, или вернее иона, к другому, остаются известный момент в сфере влияния каждого из них и при сложившейся ситуации ими мобилизуются. При этом связь по своему характеру может быть как электровалянтной, например в CuS , образующемся при действии на медь раствора серы в гексане, так и ковалентной, например в металлоорганических соединениях. Процесс коррозии электролитами протекает, напротив, таким образом, что адсорбированные анионы раствора связываются электростатическими силами с ионами пространственной решетки металла, заставляя бывшие в сфере влияния этих ионов «свободные» электроны перетекать к катодным зонам поверхности, где ими разряжаются катионы, что все вместе и выражает его электрохимическую природу.

III.

К категории процессов коррозии неэлектролитами относятся и изученные нами процессы коррозии металлов и сплавов легким углеводородным топливом, именно: бензинами¹, крекинг-бензинами, комбинациями их друг с другом, моторными бензолами и т. д. Все они—типичные диэлектрики—могли быть трактованы, как растворы весьма сложные, но близкие к той серии растворов органических соединений в предельных углеводородах, действие которых на металлы составило тематику наших исследований. Собственно последние и начались с выяснения природы коррозии металлов топливом—проблемы большого прикладного значения—и уже в дальнейшем выросли за ее грани, приняв более общий характер.

Легкое топливо далеко не индифферентно к металлам. Поэтому объектам, в которых оно хранится и транспортируется, и, что особенно важно, деталям мотора, с которыми топливо соприкасается при его питании, угрожает подчас сильная коррозия. Крекинг-бензины например, способны весьма энергично разрушать многие металлы. Не лишены агрессивности оказались и моторные бензолы. Наконец бензины также не внушили к себе в этом отношении большого доверия.

В связи с этим дистиллаты, или вернее топливо, подвергают очистке², т. е. посредством определенных химических методов их освобождают от тех соединений³, с содержанием которых связывается их агрессивное поведение. Однако практикующиеся методы очистки (например плюмбитом натрия), построенные на очень смутных представлениях об истинных виновниках коррозии, нельзя признать успешными. Сомнительные в своей необходимости для одних топлив (большинство бензинов), эти методы не гарантируют металлы от коррозии другими топливами (крекинг-бензи-

¹ Прямой гонки.

² Речь идет об очистке, преследующей главным образом цель лишения топлива его корродирующих свойств.

³ В первую очередь—сернистых.

нами). Искания новых эффективных способов профилактики и борьбы с коррозией и явились для нас одним из стимулов к систематическому исследованию процессов коррозии металлов топливом.

Литература, посвященная этим процессам, очень невелика. Wawrzyniok (3), Bandte (4), Schmidt (5) в своем изучении действия разнообразного топлива на металлы ограничились лишь описанием внешних изменений металлов, не вникая в сущность этих изменений и связь их с составом топлива. Dietrich (6) и значительно глубже исследовавшие коррозию металлов топливом Успенский (7) и Ладыжникова (8) связывают агрессивность бензинов с содержанием в них «активных» сернистых соединений¹, а моторных бензолов помимо того с сопутствующими им фенольными веществами (Успенский). Особого внимания заслуживают работы акад. В. А. Кистяковского (9), (10), который при изучении коррозии железа бензином затронул ряд принципиальных в методологическом отношении вопросов. Большую роль в процессах коррозии металлов топливом все авторы придают влаге.

Отношений же крекинг-бензинов к металлам, кстати сказать весьма сложных, исследование коснулось еще меньше [Бесполов (11), Ладыжникова].

Характерно, что кроме акад. В. А. Кистяковского все исследователи в своей трактовке процессов коррозии металлов топливом исходят из чисто электрохимических представлений. Они не проводят дифференциации между бензином—диэлектриком и спиртом, обладающим довольно хорошей проводимостью. Игнорируя физико-химическую специфику топлива, эти исследователи тем самым проходят мимо особенностей механизма коррозии металлов неэлектролитами.

IV.

При исследовании процессов коррозии металлов топливом приходится концентрировать внимание не только на изменениях металла, но и на тех сдвигах в химическом составе топлива, которые происходят в нем за время его контакта с металлом, ибо в анализе этих сдвигов, в их связи с характером и степенью поражения металла—ключ к разгадке основных причин коррозионного процесса, роли в нем тех или иных соединений, содержащихся или вновь возникших в топливе. Последний вопрос имеет особенно большой практический интерес с точки зрения профилактики коррозии посредством соответствующей очистки дистиллатов или топлив или их стабилизации, хотя бы ингибиторами. Трудности же дифференцирования этих причин, вытекающие из сложности химического состава топлива, его склонности к разнообразным химическим превращениям, координированных с процессами коррозии, при высокой чуткости всех их к тончайшим физико-химическим влияниям, заставляют пользоваться вначале самыми простыми, лишь в дальнейшем постепенно усложняемыми, методами испытаний коррозии металлов топливом. При этом только большой, в количественном смысле, экспериментальный материал, отображающий наиболее типичные особенности коррозионного процесса² в его качественном и количественном развитии, дает возможность и осно-

¹ Вопрос о действии на металлы растворов серы и ее органических соединений в углеводородах детально освещен в цикле статей Гиндина, Торсуева и Казаковой. (Доклады АН, в печати).

² Выводы ряда авторов, построенные на результатах одного-двух опытов, много теряют в своей убедительности.

вания для выводов о природе и закономерностях процесса и поведении тех или иных металлов и топлив.

V.

Как вытекает из указанных выше работ (акад. В. А. Кистяковского и других авторов), бензины, за исключением лишь весьма богатых сернистыми соединениями (например уральские бензины), не отличаются заметной агрессивностью в отношении металлов.

Тем более, казалось, можно было быть спокойным и за наши стандартные авиационные бензины, почти свободные от коррозионно-активных соединений и не таящих в себе, казалось бы, потенциальных возможностей к их образованию.

Однако под давлением целого ряда обстоятельств представилось необходимым экспериментальное исследование действия авиабензинов на металлы и их сплавы, применяемые в современном авиационном строении, многие из которых до сих пор не являлись объектами изучения.

Помимо того характеристика поведения этих бензинов, которые могли быть трактованы как смесь почти одних лишь предельных углеводородов, являлась методически необходимой в аспекте предпринятых нами систематических исследований действия на металлы разнообразного топлива и растворов ряда классов органических соединений в предельных углеводородах.

Часть экспериментальная

Топливо детально анализировалось в отношении его наиболее характерных качеств, именно: фракционного состава, удельного веса, иодного числа, перекисного числа, кислотности и содержания сернистых соединений.

Фракционный состав определялся разгонкой по Энглеру; удельный вес—пикнометром; иодное число—методом Гюбля; перекисное число¹ определялось следующим методом: 5 см³ бензина смешивалось с 20 см³ 4%-ного спиртового раствора иодистого калия и смесь подкислялась 1 см³ ледяной уксусной кислоты. Гомогенный раствор в склянке с притертой пробкой оставался в темноте 24 часа. Выделившийся иод после прибавления к раствору дистиллированной воды оттитровывался из микробюретки 1/10 норм. раствором гипосульфита. Параллельно ставился контрольный опыт—спиртовой раствор иодистого калия с уксусной кислотой. Расчет производился аналогично иодному числу, по формуле:

$$\frac{\text{титр гипосульфита по иоду} \times (A \times B) \times 100}{5 \times \text{уд. в. бензина}},$$

где A —количество см³ гипосульфита, пошедшего на титрование основного опыта, B —контрольного.

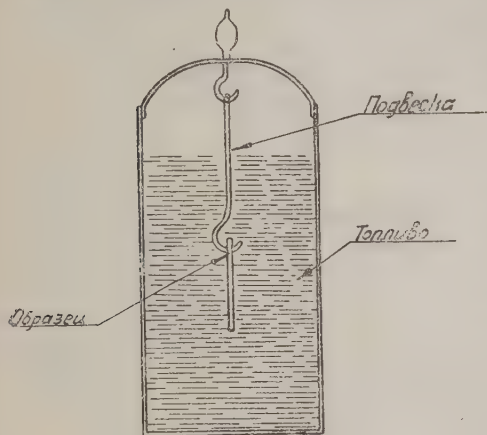
Кислотность определялась титрованием из микробюретки 10 см³ бензина, разбавленного спиртобензольной смесью, 1/20 норм. спиртовым раствором едкого калия, при индикаторе фенол-фталейне. Результаты выражались в мг едкого калия, затраченных на нейтрализацию 100 г бензина.

¹ Хотя в литературе под перекисным числом обычно понимают количество выделяемого перекисями в той или иной реакции активного кислорода, мы сочли возможным назвать этим же именем эквивалентное кислороду количество иода, выделяемого из иодистого водорода перекисными соединениями.

Сернистые соединения—суммарное содержание—определялось стандартным ламповым методом в его объемном варианте. Наличие меркаптанов—«докторской» пробой.

Металлы и сплавы изучались в отношении химического состава и структуры.

Металлические пластинки (40×15 мм) шлифовались наждаком (последовательными номерами до № 00), промывались водой, протирались ватой, смоченной спиртом, ополаскивались в последнем, вытирались фильтровальной бумагой, сушились в вакуум-эксикаторе (над хлористым кальцием) и взвешивались с точностью до четвертого знака.



Стеклянные сосуды с хорошо пришлифованными пробками (заранее выщелоченные продолжительным кипячением в воде) наполнялись определенным количеством топлива, от 250 см^3 до 400 см^3 ,¹ в которое погружались на известный уровень подвешенные на стеклянных крючках, пластинки (см. фиг.).

Сосуды ставились на рассеянный свет при комнатной температуре ($15-20^\circ \text{C}$). Количество опытов с каждым металлом идентичных во всех своих

деталях равнялось минимум трем. За ними велось систематическое наблюдение.

Через известный период времени, несомненно достаточный для развития коррозионного процесса, сосуды раскрывались, и производилось исследование металлов в отношении изменения их веса и состояния поверхности и топлива—в отношении динамики их констант.

Результаты опытов отражены в следующих таблицах.

Действие грозненского авиационного бензина на металлы и сплавы

Бензин до опытов характеризовался следующими константами.

Нач. кип. 45° . Конец кип. 123° . Уд. вес при $\frac{18^\circ}{18^\circ}$ 0.706.

Иодное число 0. Перекисное число 0. Кислотность 2.53.

Серы 0.0082%.

«Докторскую» пробу выдержал.

¹ 250 см^3 —в опытах с грозненским авиабензином, 400 см^3 —в опытах с бакинским экспортным.

Таблица 1

Контрольный бензин

№ опытов	Продолжительность испытания	Потеря металла в г/100 см ²	Уд. вес ¹	Кислотность	Перекисное число	Содержание серы после опыта	Внешний вид металла
1	2	3	4	5	6	7	8
10	325 дн.	—	0.716	2.23	0.0	не опр.	—
68	325 »	—	0.719	2.23	0.025	0.0081%	—
69	325 »	—	0.717	2.23	0.0	0.0080%	—

Алюминий

Хим. состав: Si—0.23%; Fe—0.32%

1	2	3	4	5	6	7	8
14	315 дн.	нет	0.715	2.97	0	не опр.	не измен.
15	315 »	»	0.712	2.99	0	» »	то же
16	315 »	»	0.715	2.97	0	» »	» »

Дуралюминий

Хим. состав: Cu—3.74%; Si—0.2%; Fe—0.43%; Mg—0.94%

1	2	3	4	5	6	7	8
17	315 дн.	нет	0.717	2.23	0	не опр.	не измен.
18	315 »	»	0.716	2.23	0	» »	» »
19	315 »	»	0.716	2.23	0	» »	» »

Сплав ЦАГИ № 11

Хим. состав: Mg—3.15%; Mn—1.0%; Fe—0.29%; Si—0.17% ост. Al

1	2	3	4	5	6	7	8
11	315 дн.	нет	0.721	2.95	0	не опр.	не измен.
12	315 »	»	0.717	2.97	0	» »	» »
13	315 »	»	0.719	2.96	0	» »	» »

¹ Повышение уд. веса связано с испарением бензина, в частности в опытах 68, 23, 29 испарилось соответственно 35, 20 и 20 см³.

Американский сплав

Хим. состав: Cu—7.41%; Si—0.08%;
Fe—0.27%; ост. Al

1	2	3	4	5	6	7	8
32	310 дн.	нет	0.716	2.23	0	не опр.	не измен.
33	310 »	»	0.714	2.23	0	» »	» »
34	310 »	»	0.715	2.23	0	» »	» »

Магний

Хим. состав: Si—следы; Fe—0.12%

1	2	3	4	5	6	7	8
2	315 дн.	нет	0.714	2.98	0	не опр.	не измен.
3	315 »	»	0.716	3.11	0	» »	» »
1	315 »	»	—	—	0	» »	» »

Цинк

Хим. состав: Fe—0.19%; Cd—0.09%;
Pb—1.0%

1	2	3	4	5	6	7	8
26	285 дн.	нет	0.715	2.19	0	не опр.	не измен.
27	285 »	»	0.714	2.0	0	» »	» »
28	285 »	»	0.715	2.1	0	» »	» »

Медь

Хим. состав: Bi—следы; Sb—следы

1	2	3	4	5	6	7	8
29	310 дн.	нет	0.713	2.24	0.007	0.0080	не измен.
30	310 »	»	0.716	2.23	0.007	0.0081	» »
31	310 »	»	0.716	2.23	0.012	—	» »

Латунь

Хим. состав: Zn—38.88%

1	2	3	4	5	6	7	8
20	315 дн.	нет	0.715	2.97	0	не опр.	не измен.
21	315 »	»	0.713	2.98	0	» »	» »
22	315 »	»	0.713	2.98	0	» »	» »

Бронза

Хим. состав: Sn-40.0%

1	2	3	4	5	6	7	8
4	310 дн.	нет	0.716	3.34	0	не опр.	не измен.
5	310 »	»	0.715	3.35	0	» »	» »
6	310 »	»	0.714	3.35	0	» »	» »

Углеродистая сталь

Хим. состав: C-0.28%; Mn-0.51%;
Si-0.22%; P-0.17%

1	2	3	4	5	6	7	8
7	310 дн.	нет	0.714	2.98	0	не опр.	не измен.
8	310 »	»	0.718	3.38	0	» »	» »
9	310 »	»	0.714	3.35	0	» »	» »

Нержавеющая сталь

Хим. состав: Cr-18.7%; Ni-9.6%;
C-0.26%; Mn-0.45%

1	2	3	4	5	6	7	8
23	320 дн.	нет	0.713	2.24	0	0.0083	не измен.
24	220 »	»	0.714	2.61	0	0.0080	» »
25	320 »	»	0.712	2.24	0	—	» »

Таблица 2

Действие Бакинского экспортного бензина на металлы и их сплавы¹

Нач. кип. 65°. Конец кип. 168°. Уд. вес $\frac{18^\circ}{18^\circ}$ 0.750.
 Иодное число 0.0. Перекисное число 0.006. Кислотность 3.0.
 Серы 0.015%.

Контрольный бензин

1	2	3	4	5	6	7	8
269	210 дн.	—	0.749	2.24	0	0.0150	—
270	210 »	—	0.748	2.30	0	0.0151	—
272	210 »	—	0.749	2.20	0	—	—

¹ Те же, что и в опытах с грозненским автобензином.

Алюминий

1	2	3	4	5	6	7	8
238	180 дн.	нет	0,748	2,13	0	не опр.	не измен.
239	180 »	»	0,751	2,12	0	» »	» »
240	180 »	»	0,750	2,13	0	» »	» »

Дуралюминий

1	2	3	4	5	6	7	8
253	200 дн.	нет	0,753	2,13	0	не опр.	не измен.
254	200 »	»	0,753	2,12	0	» »	» »
255	200 »	»	0,752	2,12	0	» »	» »

Сплав ЦАГИ № 11

1	2	3	4	5	6	7	8
250	180 дн.	нет	0,754	2,12	0	не опр.	не измен.
251	180 »	»	0,753	2,12	0,017	» »	»
252	180 »	»	0,751	2,13	0,017	» »	»

Американский сплав

1	2	3	4	5	6	7	8
232	180 дн.	нет	0,751	2,12	0	не опр.	не измен.
233	180 »	»	0,749	2,14	0	» »	» »
234	180 »	»	0,752	2,12	0	» »	» »

Магний

1	2	3	4	5	6	7	8
235	180 дн.	нет	0,749	2,13	0	—	не измен.
236	180 »	»	0,549	2,13	0	0,0152	» »
237	180 »	»	0,749	2,13	0	0,0150	» »

Электрон

Хим. состав: Al—5.75%; Zn—1.12%; Mn—0.43%

1	2	3	4	5	6	7	8
247	200 дн.	нет	0.754	2.12	0.017	не опр.	не измен.
248	200 »	»	0.754	2.52	0.017	» »	» »
249	201 »	»	0.755	2.52	0.017	» »	» »

Цинк

1	2	3	4	5	6	7	8
259	210 дн.	нет	0.751	2.12	0	не опр.	не измен.
260	210 »	»	0.753	2.12	0.017	» »	» »
261	210 »	»	0.751	2.12	0.017	» »	» »

Медь

1	2	3	4	5	6	7	8
265	210 дн.	нет	0.750	2.13	0.017	0.0152	не измен.
266	210 »	»	0.750	2.14	0.017	—	» »
267	210 »	»	0.749	2.13	0.017	0.0149	» »

Латунь

1	2	3	4	5	6	7	8
244	210 дн.	нет	0.748	2.84	0.035	0.0149	не измен.
245	210 »	»	0.746	2.14	0.017	0.0151	» »
246	210 »	»	0.748	2.14	0.035	—	» »

Бронза

1	2	3	4	5	6	7	8
262	210 дн.	нет	0.752	2.13	0.017	—	не измен.
263	210 »	»	0.750	2.14	0.017	0.0148	» »
264	210 »	»	0.751	2.13	0.017	0.0150	» »

Углеродистая сталь

1	2	3	4	5	6	7	8
256	210 дн.	нет	0.754	2.13	0.017	—	не измен.
257	210 »	»	0.752	2.14	0.017	0.0151	» »
258	210 »	»	0.753	2.14	0.017	0.0151	» »

Нержавеющая сталь

1	2	3	4	5	6	7	8
241	210 дн.	нет	0.747	2.85	0.017	не опр.	не измен.
242	210 »	»	0.749	2.85	0.017	» »	» »
243	210 »	»	0.749	2.85	0.017	» »	» »

Приведенные выше результаты убеждают нас в том, что поведение авиабензинов, отвечающих требованиям современного стандарта, в отношении коррозии ряда металлов и сплавов, практикующихся в авиации, совершенно не внушает опасений.

Однако все же может встать вопрос о поведении бензинов, в каком-либо смысле отклоняющихся от стандарта, в частности повышенным содержанием в них определенных сернистых соединений (сера, меркаптаны). Отметим, что к такому топливу (особенно, если оно богато элементарной серой) из всех металлов, применяемых в авиастроении, окажется чувствительной, пожалуй, лишь медь.

Подчеркиваем однако, что речь идет только о действии самого топлива, но не продуктов его сгорания.

Могут упрекнуть нас в том, что условия наших испытаний были во многом отличны от тех условий, которые имеют место в практике, именно: они протекали при комнатной температуре, при ограниченной аэрации, не осложнялись движением топлива [Laue (12)], не сопровождалась его обновлением и т. п.

Вряд ли вообще можно сомневаться в известном влиянии этих факторов на скорость и ход развития процесса коррозии металлов топливом; хотя в отношении исследованных нами топлив, представлявших собой смесь одних лишь предельных углеводородов, можно быть уверенным в том, что и эти факторы не явятся стимулом к коррозии. При всем этом отметим, что наши методы испытания, необходимые для ориентации в природе коррозионного процесса и в характере действия топлив на металлы, давая основные представления о них, уже тем самым дают и возможность предвосхитить, с известной долей вероятности, значение и роль в процессе коррозии тех или иных дополнительных факторов и таким образом поставить прогноз о поведении топлив и металлов при их контакте в реальной обстановке.

VI.

Интерес представляло исследование влияния влаги на отношения бензинов к металлам, именно той влаги, которая способна растворяться в бензинах, не нарушая их гомогенность. При ничтожной растворимости влаги в бензинах¹ и при весьма малой вероятности значения ее как самостоятельного агрессора она могла бы сыграть известную роль в процессе коррозии при содержании в бензине каких-либо веществ, способных ею активироваться (например в итоге электролитической диссоциации), тем более, если допустить адсорбцию влаги на поверхности металла, имея в виду полярность ее молекул.

Исследованные нами бензины не содержали таких веществ, и можно было предположить, что насыщенность влагой не отразится на их поведении; поставленные нами опыты подтвердили это предположение².

Таблица 3

Действие бакинского экспортного бензина, насыщенного водой при 14°, на металлы

(Бензин встряхивался с дистиллированной водой и продолжительно отстаивался)

Углеродистая сталь

1	2	3	4	5	6	7	8
237	135 дн.	нет	0.750	2.13	0	—	не измен.
274	135 »	»	0.749	2.14	0	—	» »
275	135 »	»	0.748	2.12	0	—	» »

Магний

1	2	3	4	5	6	7	8
276	135 дн.	нет	0.749	2.12	0	—	не измен.
277	135 »	»	0.750	2.12	0	—	» »
278	135 »	»	0.748	2.12	0	—	» »

Добавление к бензину (грозненский авиабензин) этиловой жидкости³ (2 см³ на 1 л бензина) также не повлияло на отношения его к металлам (алюминий, дуралюминий, электрон, углеродистая сталь). Вместе с тем было замечено, что контакт бензина с металлом способствует разложению тетра-этилсвинца, выразившемуся в образовании значительных осадков в опытах с металлами, тогда как в контрольных опытах (без металла), находившихся в аналогичных условиях, осадка почти не наблюдалось.

В экспериментальной части работы участвовала ст. техник ВИАМ Е. П. Бельчикова.

¹ По данным Успенского (Нефт. хоз., 1929 г., № 11—12) растворимость воды в грозненском авиабензине при 10° С—0.0072%. Тарасенков (Ж. О. Х., 1931 г., т. 1, вып. 1, стр. 78) определяет растворимость ее в том же бензине при 10.5° С равной 0.0025% и при 17° С—0.005%.

² Совершенно иная ситуация складывается, когда вода в бензине составляет вторую фазу (что весьма часто встречается в практике) и она начинает выступать в роли агрессора. Коррозия железа при контакте с границей двух фаз, в частности вода—бензин, трактуется в указанных выше работах акад. В. А. Кистяковского и его сотрудников Мирлиса Д. И. и Стрельникова А. И. (13).

³ Антидетонатор; состав ЭЖ по лит. данным: тетра-этилсвинца—54.6%; дибромэтилена—36.4%; моноклорнафталина—9%; краски Судан—0.01%.

В заключение выражаем искреннюю признательность проф. В. О. Креннг за его исключительное внимание к работе, а также акад. В. А. Кистяковскому и проф. П. С. Панютину за проявленный ими интерес к ней и ряд указаний.

Всесоюзный научно-исследовательский
Институт авиационных материалов.
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Mark, Bericht über die I. Korrosionstagung. Verlag V. D. I., 1932.
2. Pitsch, Korros. u. Metsch, 1932, № 3, S. 57.
3. Wawrzyniak, Auto-Technik, 1927, № 21, S. 24, № 22, S. 20.
4. Bandte, Erdöl u. Teer, 1929, № 35, S. 639.
5. Schmidt, Korros. u. Metsch, 1927, № 12, S. 270.
6. Dietrich, Korros. u. Metsch, 1929, № 5, S. 110.
7. Успенский и Ладыжникова, Нефтяное хозяйство, 1930, № 8—9, стр. 264.
8. Ладыжникова, Труды ГИНИ 1930—31 г.
9. В. А. Кистяковский, Труды июньской сессии Академии Наук СССР, 1932, стр. 111.
10. В. А. Кистяковский, Доклады Акад. Наук СССР, 1931, № 9, стр. 239.
11. Бесполов, Труды конференции по крекингу и гидрогенизации, Грозный, 1931, стр. 359.
12. Laue, Brennst.-Chem., 1930, № 15, S. 324.
13. Стрельников А. и Мирлис Д., Изв. Академии Наук, № 10, 1934.

L. GINDIN u. R. AMBARZUMJAN. FORSCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER KORROSION DER METALLE DURCH NICHELEKTROLYTE.

ZUSAMMENFASSUNG

I. Angeführt wird das hypothetische Schema des Mechanismus des durch Nichteлектроlyte verursachten Korrosion der Metalle.

II. Dargelegt werden die methodologischen Besonderheiten der Untersuchung der durch die Feuerungsmittel hervorgerufenen Prozesse des Rostens der Metalle.

III. Studiert worden ist die Wirkung von Benzinen für Luftschiffahrt auf eine Reihe von Metallen und Legierungen, wobei festgestellt wurde, dass

1. sie sich zu diesen Metallen indifferent verhalten;
2. in Benzin aufgelöstes Wasser, bei Bewahrung der Homogenität des Benzins, dessen Verhalten nicht beeinflusst;
3. ein Hinzufügen von Ethylflüssigkeit zum Benzin äussert sich auch nicht in dessen Verhalten den Metallen gegenüber.

Am experimentellen Teil der Arbeit hat die Obertechnikerin E. P. Beltschikova teilgenommen.

Zum Schluss drücken wir Herrn Prof. W. O. Krönig unsern verbindlichsten Dank aus für seine Arbeit gewidmete ausnehmende Aufmerksamkeit und äusserst wertvollen Ratschläge, ebenso wie dem Akademiker W. A. Kistjowsky u. Prof. P. S. Panjutin für ihr der Arbeit erwiesenes Interesse und eine Reihe von Hinweisen.

СВЯЗЬ МЕЖДУ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТЬЮ СПЛАВОВ МАГНИЯ С АЛЮМИНИЕМ И СВОЙСТВАМИ ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ФИЛЬМОВ**Б. И. РИММЕР***(Представлено академиком В. А. Кистяковским)*

В настоящее время все большее и большее число сторонников как в СССР, так и за границей привлекает फिल्मовая теория коррозии, разработанная академиком В. А. Кистяковским.

В основе этой теории лежит утверждение, что «поверхность металлов на воздухе покрывается однородной тончайшей пленкой (фильмом), строение которой различно для различных металлов, начиная от молекулярного абсорбционного слоя и кончая слоем окислов для легкоокисляющихся металлов».

Нарушение однородности подобного фильма приводит к более или менее интенсивной коррозии металла, при этом коррозия происходит по преимуществу за счет локальных гальванических токов между участками аморфной пленки (или загрязнениями на поверхности металла) и самим металлом.

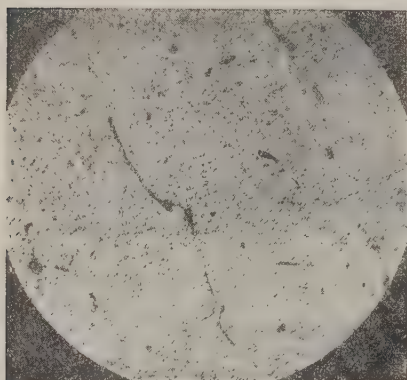
Физические свойства этих пленок имеют значительное влияние на коррозионную устойчивость металлов. Если на поверхности металла или сплава получается сплошная, компактная, однородная пленка окислов, то она защищает лежащий под ней слой металла от дальнейшего окисления, препятствуя диффузии кислорода и влаги среды к металлу. Одним из важнейших свойств окисла является его удельный объем.

Если образование окисла из металла сопровождается увеличением удельного объема, то пленка окисла будет сплошным слоем покрывать этот металл, защищая его от дальнейшего окисления. Если же образование окисла происходит с уменьшением удельного объема, образовавшаяся пленка будет иметь трещины, через которые кислород и влага будут поступать к металлу; между отдельными участками пленки и металлом возникают тогда локальные элементы, и разрушение металла в этом случае может быть достаточно энергичным.

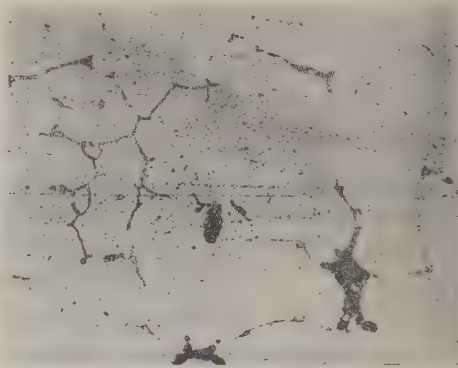
Слишком большое увеличение объема также может вызывать уменьшение защитной способности пленки, так как пленка в этом случае не будет плотно прилегать к поверхности металла, а будет образовывать складки и бугры: это обстоятельство может облегчить разрыв пленки и способствовать более быстрому разведанию металла.

Таким образом возникает необходимость изучить и как-то характеризовать зависимость между объемом окислов, образующихся на поверх-

ности металла, и объемом самого металла, пошедшего на образование окислов. В нашей работе по идее, предложенной И. В. Кротовым, была сделана попытка установить зависимость между физическими свойствами окислов, получаемых искусственным окислением соответствующих спла-



Фиг. 1.



Фиг. 2.

вов, и коррозионной устойчивостью ряда сплавов, состоящих из двух компонентов.

Нами были исследованы бинарные сплавы системы Al—Mg следующих составов (табл. 1).

Таблица 1

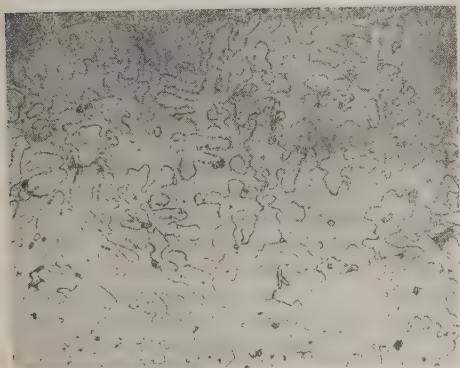
№ сплавов	Состав сплавов по шихте		Состав сплавов по химическому анализу		Примечание
	Al	Mg	Al	Mg	
1	96	4	95.0	5.0	Сплавы очень хрупкие При легком сотрясении осыпаются
2	75	25	75.2	24.8	
3	64	36	66.4	33.6	
4	51	49	52.0	48.0	
5	25	75	25.8	74.0	
6	4	96	4.26	95.7	
7	Чистый алюминий: Si—0.28%; Fe—0.26%				
8	Чистый магний: Si—0.04%; Fe—0.06%; K ₂ O—следы; N ₂ O—0—0.04%				

Металлографическую характеристику исходных материалов и сплавов № 1, 2, 5, 6 дают фиг. 1, 2, 3, 4, 5, 6. Диаграмма состояния дана на фиг. 7.

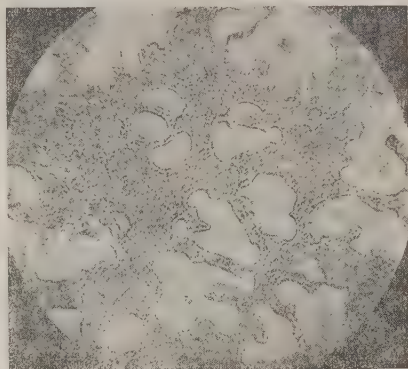
Сплавы № 3 и 4 получились очень хрупкими, и поэтому их шлифов приготовить не удалось.

Все сплавы отливались в металлическую изложницу шириной в 20 мм, длиной 150 мм. Полученные образцы обтачивались на станке, и из них вырезались для производства коррозионных испытаний образцы длиной 30 мм с общей поверхностью примерно 15—17 см².

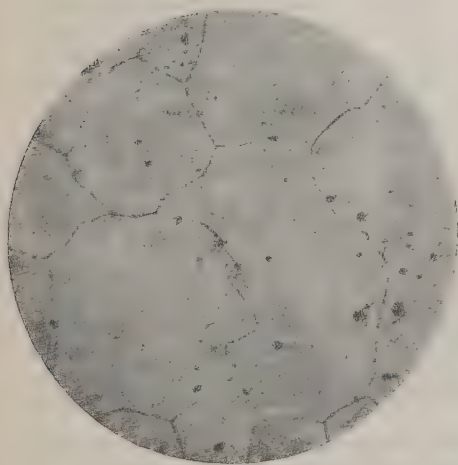
Окислы получались сжиганием порошка, приготовленного из соответствующих сплавов, в муфельной платиновой печи с обычным доступом



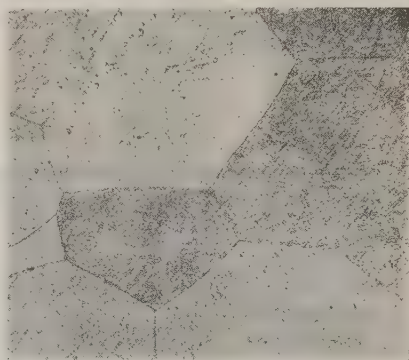
Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.

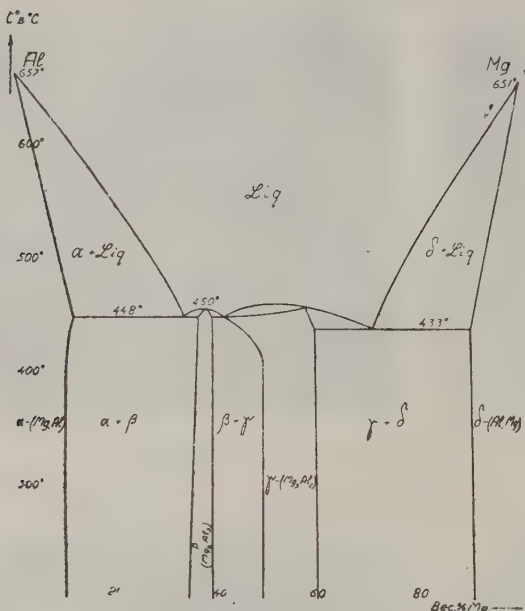


Фиг. 6.

воздуха при 800—1000°. Для сплавов с большим содержанием магния и для самого магния окислы получались в виде белых порошков, окислы же сплавов с преобладающим содержанием алюминия имели сероватый оттенок ¹.

¹ Окисная пленка, образованная анодным окислением алюминия и изолированная Н. Sutton and J. Willstrop (J. Inst. Metals, 38, 529, 1927), тоже имела сероватый цвет, что авторы объясняют присутствием следов углерода.

Полнота окисления контролировалась растворением некоторого количества порошка окислов в соляной и серной кислотах. Поверочный химический анализ показал почти во всех пробах отсутствие свободных металлов или же крайне незначительное их количество. Количество примесей к окислам (Mg_3N_2 , $MgCO_3$) во всех случаях не превышало 3%.



Фиг. 7.

Для полученных выше-описанным способом окислов производилось по предложению И. В. Кротова определение некоторых из их физических свойств, а именно: гигроскопичности и удельного веса.

Для определения гигроскопичности часть порошков окислов оставлялась на воздухе в открытых бюксах, часть высушивалась в эксикаторе над хлористым кальцием, а некоторое количество порошков окислов было поставлено в эксикатор с дистиллированной водой.

Затем для всех таким способом обработанных окислов производилось определение удельных весов. Предварительно были определены удельные веса для не окисленных сплавов. Определение удельных весов сплавов производилось по-

следовательным взвешиванием образцов сплавов на воздухе и в бензоле; удельный вес вычислялся по формуле:

$$d = \frac{p\alpha}{p - p_1},$$

где p — вес образца на воздухе, p_1 — вес его в бензоле, α — удельный вес бензола.

Плотность бензола, употребленного для определения удельного веса сплавов, при 18° была 0.881.

Величины удельных весов соответствующих сплавов приведены в табл. 2.

Следующим этапом работы являлось определение удельных весов окислов, полученных и обработанных, как было описано выше. Удельный вес порошков окислов определялся с помощью пикнометра¹. Способ определения заключался в следующем: в взвешенный пикнометр емкостью 25 см³ насыпался примерно на $\frac{1}{4}$ его объема исследуемый порошок, после чего пикнометр снова взвешивался. После заливки порошка бензолом с точно известной плотностью, высушенным хлористым кальцием, производилось в течение нескольких минут кипячение на водяной бане; после этого пик-

¹ В выполнении экспериментальной части работы принимала участие лаборантка Т. А. Трайнина.

Таблица 2

№ сплавов	Удельный вес	Примечание
№ 7	2.788	
№ 7	2.801	
Среднее	2.794	
№ 1	2.690	
№ 1	2.71	
Среднее	2.700	
№ 2	2.465	
№ 2	2.488	
Среднее	2.276	
№ 3	2.319	Большое расхождение двух параллельных результатов объясняется хрупкостью сплава
№ 3	2.386	
Среднее	2.352	
№ 4	2.198	
№ 4	2.213	
Среднее	2.205	
№ 5	1.993	
№ 5	1.997	
Среднее	1.995	
№ 6	1.815	
№ 6	1.815	
Среднее	1.815	
№ 8	1.807	
№ 8	1.801	
Среднее	1.804	

нометр доливался до метки бензолом и выдерживался несколько минут (15—20) в термостате при 18°. Далее пикнометр с порошком и бензолом взвешивался и снова выдерживался в термостате 10—15 мин. для проверки постоянства уровня мениска. В случае необходимости взвешивание производилось и после повторного выдерживания в термостате. Искомый удельный вес окислов рассчитывался по формуле:

$$\rho = \frac{p_2 \rho'}{p_1 + p_2 - p_3},$$

где p_1 — вес пикнометра с бензолом, p_2 — вес порошка окисла, p_3 — вес пикнометра с порошком и бензолом, ρ' — удельный вес бензола.

Результаты определения удельных весов окислов для всех исследованных сплавов приведены в табл. 3.

В табл. 3 приведены также данные, характеризующие гигроскопичность полученных окислов.

Из полученных данных для удельных весов бинарных сплавов Al—Mg и их окислов можно подсчитать изменение объемов соответствующих сплавов при образовании из них окислов, а отсюда вывести заключение

Таблица 3

№ сплавов	Оксиды стояли на воздухе	Высушены над CaCl_2	Выдержаны над водой	Поглощенная из воздуха влага после сушки над CaCl_2	Количество поглощенной влаги при пребывании в эксикаторе над H_2O 1 мес.
	Удельный вес	Удельный вес	Удельный вес	% поглощения H_2O	% поглощенной H_2O
№ 7		3.383	—	—	—
№ 7	—	3.398	—	—	+0.19
Среднее		3.390	3.340	—	—
№ 1		2.649	2.687	—	—
№ 1	—	2.649	2.659	—	+4.60
Среднее		2.649	2.658	—	—
№ 2	3.358	—	3.244	—	—
№ 2	3.378	—	3.242	+0.1	+1.44
Среднее	3.368	3.342	3.243	—	—
№ 3	3.242	3.282	2.989	—	—
№ 3	3.241	3.299	3.008	+0.49	+2.49
Среднее	3.242	3.290	2.998	—	—
№ 4	3.174	3.117	2.858	—	—
№ 4	3.196	3.110	2.835	+0.43	+6.54
Среднее	3.185	3.114	2.846	—	—
№ 5	3.074	—	2.409	—	—
№ 5	3.037	—	2.403	+1.01	+14.38
Среднее	3.055	2.892	2.406	—	—
№ 6	2.887	2.772	2.354	—	—
№ 6	2.882	2.766	2.334	+0.70	+13.49
Среднее	2.884	2.769	2.344	—	—
№ 8	3.217	3.195	2.796	—	—
№ 8	3.213	3.193	2.795	+0.46	+8.31
Среднее	3.215	3.195	2.795	—	—

о том, может ли данный окисел покрыть соответствующий сплав сплошным слоем или нет.

1. Для чистого алюминия имеем следующее:

1 см³ алюминия удельного веса 2.79 дает 5.27 г окисла, откуда объем окислов, полученных из 1 см³ алюминия: $\frac{5.27}{3.39} = 1.55 > 1$.

Отсюда следует, что образование окислов алюминия из металлического алюминия сопровождается увеличением объема, а следовательно окислы покрывают алюминий сплошным слоем.

Произведя соответствующие подсчеты для остальных сплавов, имеем:

Для сплава № 2	объем окислов, полученных из 1 см ³ сплава	1.36	> 1
» » № 3	» » » 1 » »	1.26	> 1
» » № 4	» » » 1 » »	1.25	> 1
» » № 5	» » » 1 » »	1.18	> 1
» » № 6	» » » 1 » »	1.09	> 1

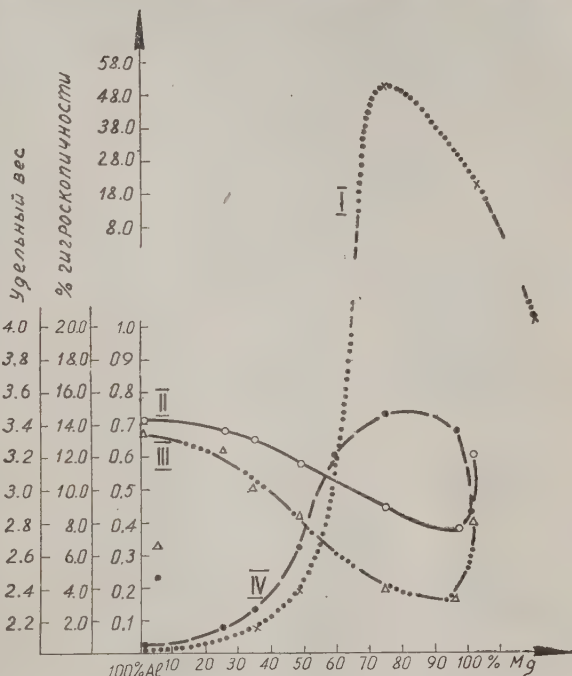
и наконец для сплава № 8 (т. е. для чистого магния) имеем объем окислов, полученных из 1 см^3 магния, равным $0.92 < 1$.

Из приведенных данных видно, что пленка окислов, образующаяся при окислении всех сплавов системы Al—Mg, может сплошным слоем покрыть соответствующий сплав, за исключением чистого магния, для которого образование окислов сопровождается уменьшением объема; так, 1 см^3 магния дает 0.99 см^3 окиси магния, в то время как 1 см^3 алюминия дает 1.55 см^3 окислов, а сплавы № 5 (7.4% Mg) и № 6 (96% Mg) дают соответственно 1.18 и 1.09 см^3 окислов из 1 см^3 , т. е. уже приближаются к предельной величине, при которой

еще возможно сплошное покрытие поверхности сплава пленкой окисла. На фиг. 8 представлены кривые изменения удельных весов окислов и поглощенной ими влаги в зависимости от состава исходного сплава. Из этой фигуры видно, что кривая изменения удельных весов окислов является как бы зеркальным отражением кривой их гигроскопичности. Как видно по кривой III с увеличением количества магния, добавляемого к алюминию (до 25% последнего), гигроскопичность соответствующих окислов сначала медленно возрастает, затем при дальнейшем увеличении содержания магния происходит резкий подъем кривой гигро-

скопичности (примерно до 75% Mg). Дальнейшее увеличение содержания магния до 95% не вызывает больших изменений процента поглощаемой влаги. Наоборот, кривая несколько снижается. И наконец при переходе к чистому магнию снова резкое снижение гигроскопичности окислов. Из табл. 3 и фиг. 8 можно сделать следующие выводы. Окислы сплавов с небольшим содержанием магния мало гигроскопичны. Максимальной гигроскопичностью обладают окислы сплавов с 70—95% Mg. При переходе к чистому магнию гигроскопичность окислов очень значительно понижается, оставаясь все же очень высокой по сравнению с алюминием и сплавами, богатыми последним.

Коррозионные испытания сплавов системы Al—Mg. Задачей нашей работы, как было указано выше, являлось установление зависимости между удельным объемом (а следовательно и площадью



Фиг. 8. I—Потеря веса в $\text{г/м}^2/\text{час}$. II—Уд. вес сухих окислов, III—уд. вес окислов, насыщенных влагой при комнатной температуре. IV—Гигроскопичность окислов

слоя окислов, покрывающих сплав) и коррозионной устойчивостью данного сплава. Для изучения последней применялись цилиндрические образцы длиной 30 мм с общей поверхностью 15—17 см². Все образцы перед испытанием обезжиривались бензином и эфиром и взвешивались. Испытание коррозионной стойкости всех сплавов производилось в 3% растворе хлористого натрия при нормальном доступе воздуха, с регистрацией количества выделяющегося водорода и конечного изменения веса.

Кроме этого образцы были испытаны во влажных камерах с различной степенью влажности: 75, 84 и 95%. Часть же образцов была помещена на крыше здания, для того чтобы проследить изменения, происходящие с ними в естественных условиях. Испытание в 3% растворе хлористого натрия и во влажных камерах производилось соответственно методике, принятой в коррозионной секции НИИС алюминия. Полученные результаты приведены в табл. 4, 5 и 6.

Таблица 4

Коррозионные испытания сплавов системы Al—Mg в 3% NaCl с учетом количества выделившегося водорода

№ сплавов	Поверхность в см ²	Вес до отсчета в г	Потеря метал- ла в г/м ² в час	Среднее коли- чество выделен- ного водорода в см ³ /м ² в час
7	16.79	13.4088	—0.0091	—
7 ₂	16.88	13.3032	—0.0065	0.0
7 ₃	16.87	13.6974	—0.0082	—
Среднее	16.85	13.4698	—0.0079	—
1 ₄	16.97	13.3446	—	—
1 ₆	16.26	12.6267	—	—
1 ₇	16.96	13.4942	—0.0082	0.0
Среднее	16.73	13.1551	—0.0082	—
2 ₄	16.96	12.3520	—0.0780	—
2 ₁₆	16.27	11.4884	—0.0698	—99
2 ₁₈	16.96	12.1750	—0.0671	—
Среднее	16.73	12.0051	—0.0699	—
3 ₁₀	21.84	17.5968	—0.0841	—
3 ₁₁	21.19	17.4800	—0.0687	+48
3 ₁₃	29.46	20.1493	—0.0440	—
Среднее	24.16	18.4057	—0.0656	—
4 ₀	15.98	12.3503	—0.2212	—
4 ₁₁	12.81	11.0346	—0.1679	79
4 ₁₂	19.28	13.0242	—0.1945	—
Среднее	16.05	12.1697	—0.1945	—
5 ₂₂	15.57	8.2452	—52.4583	—
5 ₂₄	15.57	8.0934	—49.3070	44 913
Среднее	15.57	8.1693	—50.8826	—
6 ₁₆	15.21	7.54	—19.3162	—
6 ₁₇	15.57	7.97	—20.8707	14 394
6 ₁₈	15.57	7.90	—14.1666	—
Среднее	15.45	7.80	—18.1178	—
8 ₁	17.52	8.9882	—0.7778	—
8 ₂	17.10	8.7348	—0.9409	1 215
8 ₃	16.96	8.4408	—1.1520	—
Среднее	17.19	8.7213	—0.9569	—

Таблица 5

Влажность 75%		Влажность 84%		Влажность 98%		Примечание
№ сплавов	Потеря металла в г/м ² в сутки (после травления)	№ сплавов	Потеря металла в г/м ² в сутки (после травления)	№ сплавов	Потеря металла в г/м ² в сутки (после травления)	
7 ₉ 7 ₁₀ 7 ₁₁	0.0000 0.0000 0.0000	7 ₁₂ 7 ₁₃ 7 ₁₄	0.0000 0.0000 0.0000	7 ₆ 7 ₇ 7 ₈	0.0000 0.0000 0.0000	
1 ₁₁ 1 ₁₂ 1 ₁₃	0.0000 0.0000 0.0000	1 ₁₅ 1 ₁ —	0.0000 0.0000 —	— 1 ₉ 1 ₁₀	— 0.0000 0.0000	
2 ₉ 2 ₁₂ 2 ₁₁	0.0000 0.0000 0.0000	2 ₁₀ 2 ₁₃ 2 ₁₅	0.0000 0.0000 0.0000	— 2 ₈ 2 ₇	— 0.0000 0.0000	
				3 ₄ 3 ₅ 4 ₄ 4 ₅	— — — —	Взвесить после опыта не удалось, так как сплавы раскрошились
5 ₁₁ 5 ₁₃ 5 ₁₇ Среднее	0.0658 0.0299 0.1033 0.0663	5 ₁₉ 5 ₂₀ 5 ₂₁ Среднее	0.0897 0.0851 0.0427 0.0725	5 ₈ — — —	0.0839 — — —	
6 ₁₀ 6 ₁₁ 6 ₁₂ Среднее	0.0040 0.0040 0.0088 0.0056	— 6 ₁₃ 6 ₁₄ Среднее	— 0.0205 0.0042 0.0123	6 ₆ 6 ₉ 6 ₈ Среднее	0.0133 0.0085 0.0042 0.0087	
8 ₁₃ — —	0.0055 — —	8 ₁₈ — —	0.0078 — —	8 ₁₀ 8 ₁₁ Среднее	0.0000 0.0059 0.0029	

Из проделанных коррозионных испытаний бинарных сплавов системы Al—Mg можно сделать следующие выводы. Сплавы Al—Mg с содержанием магния примерно до 25% являются достаточно коррозионно стойкими. Во влажной атмосфере они покрываются тонкой пленкой окислов. Сплавы с повышенным содержанием магния (до 50%) уже менее стойки, чем предыдущие, но все же коррозионная стойкость их довольно велика. Эти сплавы являются очень не прочными механически; они хрупки и уже при легких сотрясениях осыпаются и крошатся.

Резкое понижение коррозионной стойкости во всех испытаниях произошло для сплавов, богатых магнием (от 50—96%). Скорость коррозии в этом интервале возрастает в десятки раз при прибавлении к алюминию магния. Самыми нестойкими из испытанных сплавов являются сплавы № 5—6 (с 75—95% Mg). Переход к чистому магнию вызывает значительное повышение коррозионной стойкости. Скорость корродирования магния значительно больше таковой для сплавов с небольшим (до 25%) содержанием магния, но по сравнению с колоссальной скоростью коррозии сплавов № 5—6 магний является очень стойким.

Таблица 6

№ сплавов	Разность в весе	Изменение веса в г/м ² в сутки	Примечание
7	+0.0007	0.0000	
7 ₃	+0.0004	0.0000	
7 ₄	+0.0012	0.0026	
7 ₉	+0.0002	-0.0054	
Среднее	+0.0006	-0.0020	
1	+0.0037	0.0000	
1 ₂	+0.0009	0.0000	
1 ₄	+0.0032	-0.0026	
1 ₅	+0.0016	-0.0050	
1 ₇	+0.0062	-0.0026	
Среднее	+0.0032	-0.0024	
2	+0.0038	-0.0114	
2 ₃	+0.0034	-0.0041	
2 ₅	+0.0096	0.0000	
2 ₅	+0.0032	-0.0080	
Среднее	+0.0050	-0.0059	
3	—	—	Сплавы растрескались и выкрошились, взвесить после опыта не удалось
3 ₂	—	—	
3 ₃	—	—	
4 ₁	—	—	
4 ₂	—	—	
4 ₃	—	—	
5 ₁	-0.0042	-0.2433	
5 ₂	-0.1722	-0.3706	
5 ₃	-0.0017	-0.2525	
5 ₄	-0.0452	-0.1047	
5 ₆	+0.0018	-0.2720	
Среднее	—	-0.2486	
6 ₁	-0.0082	-0.0837	
6 ₂	-0.0080	-0.0797	
6 ₃	-0.0038	-0.0216	
6 ₅	-0.0010	-0.0320	
Среднее	-0.0052	-0.0543	
8 ₄	+0.0006	-0.0213	
8 ₆	+0.0020	-0.0258	
8 ₈	+0.0022	-0.0244	
Среднее	+0.0016	-0.0238	

Для более наглядного представления о полученных результатах на фиг. 8 нанесены: кривая (I, II) изменения удельных весов сухих и влажных окислов при изменении состава сплавов, кривая (III) гигроскопичности этих окислов, а также кривая (IV) скорости коррозии в 3% NaCl (в виду того что характеры кривых выделения водорода и весовых потерь совпадают, на фиг. 8 нанесена только последняя).

Из кривой I (фиг. 8) видно, что для всех сплавов алюминия с магнием, так же как и для чистого алюминия, образование окислов из единицы объема данного сплава происходит с увеличением объема, а следовательно образовавшиеся окислы могут сплошным слоем покрыть соответ-

ствующие сплавы. С увеличением количества магния в сплаве это соотношение уменьшается, приближаясь к единице. Для сплавов № 5—6 оно равно соответственно 1.18 и 1.09, т. е. приближается к пределу, при котором уже нельзя ожидать сплошной пленки окислов на поверхности металла. Для чистого магния получается уменьшение объема при образовании окисла, а следовательно пленка окислов не может покрывать его сплошным слоем.

Исходя из этих соотношений, следовало ожидать постепенного уменьшения коррозионной стойкости в связи с прибавлением к алюминию магния и довольно резкого падения ее при переходе к чистому магнию. Однако наблюдаемая нами закономерность иная.

Из кривой IV (фиг. 8) и из приведенных таблиц результатов коррозионных испытаний мы видим, что коррозионная стойкость медленно уменьшается при прибавлении к алюминию магния только примерно до 50% последнего. Затем мы видим резкое уменьшение коррозионной устойчивости в несколько десятков раз, изменение, совершенно не соответствующее кривой (I); при переходе к чистому магнию получается новое повышение коррозионной стойкости. Это явление может быть объяснено при помощи кривой (III), изображающей гигроскопичность окислов исследованных сплавов. Как видно, гигроскопичность окислов увеличивается при прибавлении к алюминию магния.

Максимальной является гигроскопичность окислов сплавов № 5—6. Для чистого магния гигроскопичность довольно значительно понижается, т. е. характер кривой гигроскопичности соответствует кривой коррозионной устойчивости. Таким образом механизм явления можно объяснить так: всегда имеющийся на поверхности металлов и сплавов фильм окислов притягивает к себе из окружающей атмосферы влагу. Чем больше гигроскопичность данного окисла, тем следовательно он притянет большее количество влаги, которая является средой для электрохимических процессов коррозии. Чем толще слой влаги (конечно до известных пределов) на поверхности сплава, тем интенсивнее в этом слое влаги могут протекать электрохимические процессы. Поглощенная влага разрыхляет пленку окисла, делает ее пористой. Такая пленка не будет препятствовать диффузии кислорода и новых порций влаги к свежей поверхности металла, а следовательно будет способствовать более сильной коррозии металла или сплава. В то же время мало гигроскопичные окислы плотным слоем покрывают поверхность металла, предохраняя его от воздействий среды.

Усиленная коррозия сплавов № 5—6 в известной мере определяется структурной неоднородностью этих сплавов. Параллельно со структурной неоднородностью, указанные сплавы, как это вытекает из приведенных выше данных, обладают повышенной гигроскопичностью их окислов. По всей вероятности повышенная гигроскопичность окислов сплавов № 5—6 имеет превалирующее влияние в процессе коррозии сравнительно с другими факторами, в том числе и структурной неоднородностью.

З а к л ю ч е н и е

Большое влияние на коррозионную устойчивость металлов и сплавов (особенно Al, Mg и их сплавов) оказывают физические свойства окислой пленки (фильма), покрывающей данный металл.

Одним из важнейших свойств, значительно влияющих на коррозионную стойкость металлов, является гигроскопичность окислов, покрывающих поверхность металла.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность И. В. Кротову за ценные советы и указания.

Работа выполнена в коррозионной секции Института легких металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кистяковский В., Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов, 1910.
2. Кистяковский В., Коррозия металлов и новейшие пути борьбы с ней, 1931.
3. Кистяковский В., Коррозия некоторых металлов в связи с их пассивностью. Сообщение о научно-технических работах в республике, вып. XXIV, 1918.
4. Кистяковский В., Классификация явлений, наблюдаемых при растворении магния, ЖРХО, т. XXIX, 1907.
5. Активирование и пассивирование магния. Там же.
6. Кистяковский В., О своеобразном случае растворения хрома в покое и не-растворении в движении, ЖРХО, 1908.
7. Кистяковский В. и Кротов И., Экспериментальная проверка фильмо-вой теории коррозии железа, ИМЕН, 1930.
8. Кистяковский В., Проверка фильмовой теории коррозии железа по новей-шим данным. Бюлл. Вестн. инст. металлов, № 2, 1930.
9. Lohnstein, Existence of Passivity with Magnesium. Z. El., 1907.
10. Norman B. Pilling and Robert, Bedworth E., Ind. Eng. Chem., v. 17, № 4, 1925.
11. Norman B., Pilling and Robert, Bedworth E., J. Inst. Metals, 29, 529, 1923.

К ВОПРОСУ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ОБРАЗОВАНИЯ СЛОЕВ КАТОДНОГО ОСАДКА МЕДИ

А. Т. ВАГРАМЯНА и Э. С. САРКИСОВА

Изучение формы, в частности образования слоев катодных осадков металла, в связи с изменением физико-химических условий их получения, ведется уже давно многими учеными, в работах которых по данному вопросу имеются разнообразные взгляды.

Настоящей работой мы хотим внести некоторую ясность в объяснение явления образования слоев катодного осадка металла.

Наше внимание привлекли работы R. Taft'a и его учеников. Так например, в одной из последних статей R. Taft и O. R. Bingham (1), описывал форму (рост) электролитических осадков меди, указывают на ряд явлений, которые оказываются основными причинами вызывающими характерное образование полосок (striated deposits) на осадке меди.

В виду того что силовые линии имеют свойство сгущаться (сходиться) на краях катода (2, 3), что вызывает в начале процесса значительное увеличение плотности тока по краям и обильное выделение меди на последних местах, указанные авторы допускают в связи с уменьшением концентрации соли увеличение гидролиза (4) в соответствующих местах катода. Образующаяся вследствие гидролиза гидроокись меди будет вместе с гумми-арабиком адсорбироваться на соответствующих частях поверхности и образовывать темные полоски. Последние увеличивают катодную поляризацию и вызывают отклонение силовых линий к середине поверхности катода.

В дальнейшем происходит перемещение темных полос от краев к середине вследствие усиливающегося в этих местах осаждения меди.

R. Taft и O. R. Bingham полагают, что через некоторое время от начала электролиза, в связи с разбавлением католита возникает все большее количество гидроокиси меди, а когда концентрация ее достигнет известной величины, гидроокись начнет адсорбироваться совместно с гумми-арабиком в соответствующих местах поверхности, давая при этом темные полоски. Эти исследователи наблюдали также, что образование полосок при более высокой температуре происходит ярче и лучше (5).

Представления R. Taft'a и O. R. Bingham'a противоречат некоторым экспериментальным данным и давно известным взглядам целого ряда ученых (E. Müller, V. Kohlschütter и др.).

Если принять предположения R. Taft'a и O. R. Bingham'a, то нельзя будет ожидать появления аналогичных полосок в случаях наилучшего перемешивания электролита, так как при этом концентрация католита

почти не изменится, и образование вследствие гидролиза гидроокиси меди не будет иметь места.

В противовес мнению R. Taft'a и O. R. Bingham'a можно указать на работу E. Müller'a и P. Bahntje (6), которые изучали влияние органических коллоидов на электролитическое осаждение меди. E. Müller и P. Bahntje нашли, что поверхность осадка металла в присутствии желатины покрывается полосками. При этом они предположили, что хорошим перемешиванием электролита можно достигнуть получения однородно покрытых осадков.

Однако при перемешивании электролита E. Müller и P. Bahntje отметили, что перемешивание вызывает появление полос лишь в направлении движения жидкости.

Как мы увидим ниже, наши опыты также подтверждают наблюдения E. Müller'a и P. Bahntje, т. е. полосатые осадки образуются в присутствии желатины при хорошем перемешивании электролита.

Таким образом получение полосатых осадков меди не является результатом гидролиза вследствие изменения концентрации электролита близ катода.

Точно так же нельзя считать правильным, что образование полосатых осадков меди происходит только от добавки коллоидов (гумми-арабик, желатина и др.), как указывают в своих работах E. Müller и P. Bahntje; R. Taft и его ученики: Rosa, Vinal и Mc Daniel (7) и A. Sieverts и W. Wipplmann (8).

Нам удалось получить полосатые осадки меди в чистом электролите в отсутствии желатины (см. ниже).

Подобные результаты получили V. Kohlschütter и H. Schacht (9) при исследовании влияния неорганических солей на форму электролитического осадка серебра. Они нашли, что находящиеся в электролите коллоидные комплексы не являются существенным фактором для возникновения разнообразных форм осадка.

Не трудно проследить противоречия, имеющиеся в работах R. Taft'a и O. R. Bingham'a, между объяснениями и результатами опытов, проводившихся при разных температурах. Казалось бы, по их допущениям, что полосатая форма осадка при повышенных температурах не должна была появляться яснее, резче, чем при низких температурах, так как высокая температура увеличивает диффузионную способность частиц и делает равномерной концентрацию электролита близ катода, и если даже повышение температуры относительно усилит гидролиз, то образующаяся гидроокись меди будет адсорбироваться почти равномерно по всей поверхности катода. Последнее явление по R. Taft'у не должно вызывать заметного появления темных полосок. Но, как мы выше указывали, он наблюдал в опытах обратное явление (см. The Journal of Physical Chemistry, 36, 1932, стр. 2358, фиг. 8).

Наконец упомянем один важный факт, говорящий не в пользу допущений R. Taft'a и его учеников. Если считать, что в образовании полосок большое значение имеет возникновение гидроокиси меди, то при ведении электролиза в кислом растворе гидролиз соли фактически прекратится, что вызовет прекращение получения гидроокиси меди. Вследствие этого как будто бы мы не должны ожидать получения полосатых осадков. Однако исследовательские работы многих авторов, в частности и наши эксперименты, говорят обратное, а именно, что в кислых растворах получают осадки, покрытые резкими полосками.

Как мы видим, во всех приведенных работах не имеется общего объяс-

нения для разных случаев получения полосатых электролитических осадков металлов. Поэтому нами была проделана серия опытов с целью определить главные, основные причины, вызывающие их образование.

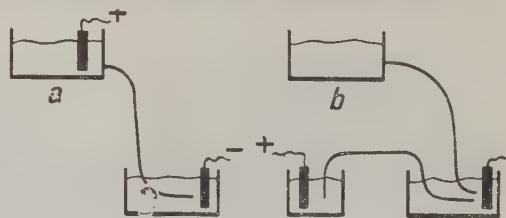
В наших экспериментальных работах электроосаждение меди велось, как в кислом растворе сернистой меди свободном от коллоидальных добавок, так и в присутствии желатины.

Все опыты проводились в совершенно одинаковых условиях температуры, концентрации ионов Cu^{++} и H^+ , плотности тока и времени.

При исследовании одна часть опытов проводилась при непрерывном специфическом перемешивании электролита, другая часть—без

всякого перемешивания. Перемешивание электролита производилось так, чтобы свежий раствор непрерывно подавался непосредственно к поверхности катода со скоростью 1020 см в мин. и энергично омывал последний. При этом свежий электролит вытекал в виде струи из стеклянной трубки (с \varnothing 2 мм), отдаленной от катода на расстояние 2—3 мм.

В следующей сводке приводятся характеристики опытов в обоих случаях.



Фиг. 1.

№ п.п.	Концентр. CuSO_4 в норм.	Концентр. H_2SO_4 в норм.	Концентр. желатины в г/л	Плотность тока в mA/cm^2	Темпера- тура в $^\circ\text{C}$	Продолжи- тельность в часах
1	1.0	0.2	—	10	20	1
2	1.0	0.2	1.0	10	20	1

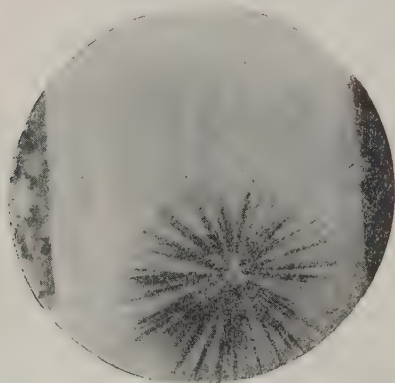
Анод помещался в одних опытах в том сосуде, откуда поступал свежий электролит. В других опытах, наоборот, его устанавливали в отдельном, самостоятельном сосуде так, что силовые линии, исходящие от анода, не двигались совместно с притекающей к катоду жидкостью, а анолит и католит сообщались посредством узкой стеклянной трубки. Конец этой трубки находился у самого катода на расстоянии 2—3 мм. Для наглядности приводим отдельные схемы расположения нашей установки (фиг. 1).

Фотографии осадков, которые приведены в конце работы, соответствуют случаям, пронумерованным в сводке. Как видно из фотографии, случай 2 (фиг. 2), соответствующий электролиту, содержавшему желатину, и случай 1 (фиг. 3), где добавка желатины не имела места, привели фактически к одинаковой форме осадков, с той лишь разницей, что при желатине возникали более резкие полоски. Оба опыта были проведены по схеме а (фиг. 1). Снимки экспериментов случая 2 (фиг. 4, 5), проведенных по схеме б (фиг. 1), у которых отличны были расположения относительно друг друга, по отношению к поверхности катода, направления струи электролита и идущих от анода силовых линий по существу ничем не отличаются друг от друга, кроме направления слоев. Слои принимают направление движения жидкости.

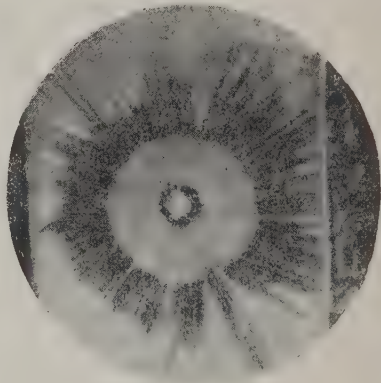
По той же схеме, но с отодвинутой на 10 см от катода, для получения равномерно расположенных силовых линий анодной трубкой, для случая

2, только без перемешивания, был получен снимок (фиг. 6), на котором слои расположены вертикально и по своей форме совершенно не сходны с предыдущими снимками.

Кроме того нами были проведены опыты с целью получить более равномерное распределение силовых линий электрического поля на поверхности катода, установке, в которой анодом служило медное кольцо,



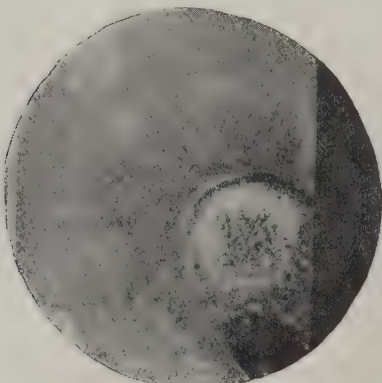
Фиг. 2.



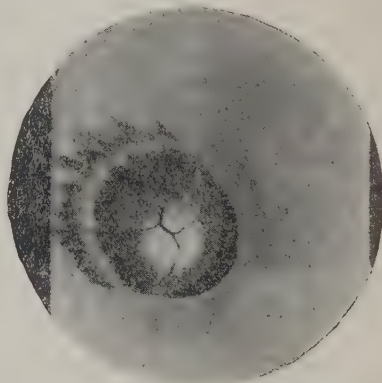
Фиг. 3.

помещенное в цилиндрическом стеклянном сосуде, и катодом—медная пластинка (поверхностью 2 см^2), вращающаяся параллельно аноду.

Для этих опытов характерным является форма осадков, показанных на фиг. 7, которая от всех предыдущих снимков своеобразно отличается.



Фиг. 4.



Фиг. 5

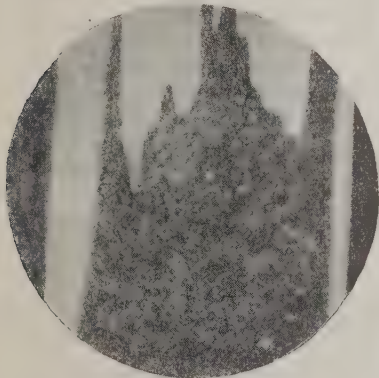
Изучение экспериментального материала приводит к заключению о возможности получения разных видов полосок при различных условиях их образования. Полоски получаются как в присутствии желатины, так и в отсутствии ее, как при перемешивании электролита, так и без перемешивания.

Таким образом нельзя считать, что определяющим фактором в образовании полосок являются коллоиды.

По нашему точно так же являются неправильными приведенные выше предположения R. Taft'a, так как в нашем случае несмотря на отсутствие гидролиза соли, который не может произойти вследствие присутствия серной кислоты, имеет место образование полосок.

Мы допускаем, что образование полосатого осадка металла зависит от различной скорости роста осадка на отдельных частях поверхности катода.

Различие в скорости роста осадка металла на отдельных частях поверхности электрода по нашему мнению происходит от тесно примыкающего к катоду диффузионного слоя (т. е. слоя раствора электролита у поверхности катода с измененной концентрацией), который имеет по всей поверхности электрода не одинаковую толщину. Оно зависит также от неравномерного распределения силовых линий на поверхности катода.



Фиг. 6.



Фиг. 7.

Толщина диффузионного слоя, как показал А. Г. Самарцев (10), находится в зависимости главным образом от изменения скорости движения раствора. Последнее имеет место как при искусственном перемешивании, принимая характер вихревого движения, так и в отсутствии перемешивания, появляясь от конвекционных токов электролита. Известно также, что с возрастанием скорости движения раствора толщина диффузионного слоя уменьшается (10). Поэтому в тех местах, где толщина диффузионного слоя уменьшается, концентрация ионов будет увеличиваться. Следовательно и подача вещества к электроду соответственно станет повышаться. В местах же, где толщина диффузионного слоя увеличивается, наоборот, концентрация ионов будет уменьшаться и подача последних к электроду соответственно станет снижаться.

Важную роль в этом отношении играет также, как известно, форма поверхности самого электрода. Мы принимаем также, что на образование слоев электролитического осадка определенным образом влияют различные органические добавки вследствие адсорбции и электрофореза

последних. Полное объяснение этому явлению мы находим в работах акад. В. А. Кистяковского (11, 12), F. Foerster'a и H. Deckert'a (13).

Кроме того эти добавки своим присутствием вызывают в отдельных частях электролита изменение движения последнего.

В самом деле, в пользу наших предположений говорят фотографические снимки электроосадков меди, приведенные в данной работе. Так например, если рассмотреть фиг. 2 и 3, на которых полосы расположены наподобие цветов с сердцевинкой, от которой исходят, постепенно суживаясь, тонкие, игольчатые близко друг от друга расположенные лепестки, нельзя не заметить, что в обоих случаях плотность силовых линий и скорость движения жидкости больше в центре этой фигуры, поскольку на эту часть поверхности была направлена струя электролита. Но так как, постепенно удаляясь от центра, силовые линии располагаются равномернее, чем в центре, а распространение жидкости аналогично полученным формам осадков, то выделение металла при приблизительно равномерном расположении силовых линий происходит обильнее по тем направлениям плоскости катода, где сильнее и больше движение электролита, т. е. где относительно меньше толщина диффузионного слоя. Таким образом эти оба осадка, мало отличающиеся друг от друга по своей форме, указывают, что решающими факторами являются как расположение силовых линий, так и скорость движения электролита или толщина диффузионного слоя. Но, как не трудно заметить на этих же фотографиях, желатина своим присутствием вносит некоторое изменение в форму осадка, а именно путем адсорбции и электрофоретического выделения образует более резкие полосы.

Очень интересны также для подтверждения наших допущений фиг. 4 и 5, на которых ясно видно, что в тех местах, где движение электролита и густота силовых линий относительно больше, выделение металла соответственно увеличивается. При этом характерно, что изменение направления движения электролита меняет в том же направлении расположение образующихся полосок.

На фиг. 6 мы имеем вертикальное расположение полосок, вовсе не похожих на предыдущие. Эти полосы образовались при отсутствии искусственного перемешивания. Характерно, что полоски на катоде снизу вверх растут, и в нижней части все полоски слиты друг с другом. Нам кажется, что это происходит от действия конвекционного тока жидкости, которое в нижних частях поверхности электрода уменьшает толщину диффузионного слоя, а в верхних частях, наоборот, увеличивает его. Этим самым число катионов, подходящих к поверхности электрода, в нижних частях становится больше, чем в верхних. Поэтому и получается такое характерное образование слоев в данном случае.

Характерным является также для подтверждения наших взглядов форма осадка фиг. 7, своеобразно расположенные слои которого указывают на важнейшее влияние вихревого движения электролита при равномерном расположении силовых линий на форму катодного осадка.

Дальнейшие исследования быть может дадут в этом отношении еще более ясное представление, и для разрешения этого вопроса чрезвычайно полезным может оказаться изучение влияния величины и направления движения электролита на рост электролитического монокристалла.

В заключение выражаем глубокую благодарность акад. В. А. Кистяковскому за ценные указания в настоящем исследовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taft R. a. Bingham O. R., J. Phys. Chem., 36, 1932, p. 2446.
2. Foerster F., Elektrochemie wässriger Lösungen, 1923, p. 487.
3. Mantzell E., ZS. f. Elektrochem., 41, 1935, p. 10.
4. Taft R. a. Messmore, J. Phys. Chem, 35, 1931, p. 2585.
5. Taft R. a. Bingham O. R., J. Phys. Chem. 36, 1932, p. 2338.
6. Müller E. u. Bahntje P., ZS. f. Elektrochem., 12, 1906, S. 317.
7. Rosa E. B., Vinal G. W. u. Daniel A. S., Chem. Zentralblatt, 1, 1914, S. 731.
8. Sieverts A. u. Wippelmann W., ZS. f. anorg. Chemie, 91, 1915, S. 44.
9. Kohlschütter V. u. Schacht H., ZS. f. Elektrochem., 19, 1913, S. 172.
10. Самарцев А. Г., Труды Гос. Оптического института, т. IX, вып. 87, 1933, стр. 16.
11. Кистяковский В. А., Баймаков Ю. В. и Кротов И. В., Изв. Акад. Наук по отд. физ.-мат. наук, 1929, стр. 771.
12. Кистяковский В. А. и Данков П. Д., Изв. Акад. Наук. по отд. физ.-мат. наук, 1932, стр. 993.
13. Foerster F. u. Deckert H., ZS. f. Elektrochem., 36, 1930, S. 901.

A. T. VAGRAMYAN AND E. S. SARKISOV. ON THE PROBLEM OF INVESTIGATING THE FORMATION OF LAYERS IN A CATHODE DEPOSIT OF COPPER

SUMMARY

1. It appears from the works of some authors, as well as from the experiments made by the writers, that the explanations put forward by Taft and his assistants to account for the origin of streaks appearing on the electrolytic deposit of copper are not conclusive.

2. The present work has shown it to be possible to obtain streaks on the copper deposit in an acid medium, where no hydrolysis of copper sulphate actually takes place, which is at variance with Taft's statements. It has likewise been shown, that streaks are formed both in the presence and in the absence of gelatine, either with or without stirring the electrolyte.

3. In view of the experimental results obtained by the writers, it has been assumed, that the decisive cause, accounting for the formation of a streaky deposit of the electrolysed metal, lies in the density of the distribution of current lines on the surface of the cathode, as well as in the non-uniform thickness of the diffusion layer, which adheres closely to the cathode, i. e. in the non-uniform delivery of the substance at different points of the surface of the cathode.

К ГЕОХИМИИ ЩЕЛОЧНЫХ МАГМ

А. Е. ФЕРСМАНА

1. В 1929 г. на примере Хибинских Тундр я подчеркнул особенности кристаллизации некоторых нефелиновых пород, в которых наперекор правилу Розенбуша цветные компоненты, руды и соединения Zr , Ti , P выпадают не в начале кристаллизации, а в самом конце, определяя этим путем необычный состав пегматитового остатка. Весьма наглядными примерами таких агпаитов являются конечные продукты кристаллизации главной части пород Хибинских Тундр, Гренландии (массива Iulianehaab), Пилансберга в Ю. Африке и др., в которых встречаем накопления в пегматитовых остатках минералов богатых Fe и Ti —энигматита и эгирина, цирконосиликатов, титаносиликатов, ильменита и т. д. В противоположность последним в пегматитах нефелиновых сиенитов обычного (миасскитового) типа мы имеем накопление лейкократовых минералов—нефелина, содалита, флюорита, причем цирконий связан в виде циркона более ранних генераций и т. д.

Я применил для таких пород с обратной последовательностью кристаллизации термин Уссинга агпаитовый, а Гольдшmidt связал с этим явлением избыток щелочей над глиноземом. Таким образом наметились как бы три группы образований гранитной и нефелинсиенитовой магмы, связанных между собой несомненными переходами:

1) П л у м а з и т о в ы й или гранитный тип: $K + Na < Al$. Порядок кристаллизации в согласии с правилом Розенбуша—гранитный порядок.

2) М и а с с к и т о в ы й тип нефелиновых сиенитов, обычно связанный с гранитной конечной кристаллизацией: $K + Na = Al$. Порядок по Розенбушу, но менее отчетливо выраженный.

3) А г п а и т о в ы й тип нефелинсиенитов, обычно не связанный непосредственно с гранитной магмой, а чаще с магмами основными (габбро, нориты): $K + Na > Al$. Порядок агпаитовый.

Можно даже говорить о некотором коэффициенте агпаитности, $\frac{K + Na}{Al}$, который в крайних случаях превосходит 1.5 и определяет например типичные минеральные сочетания Хибин. Уже при коэффициенте агпаитности 1—1.2 мы наблюдаем смену гранитного порядка порядком агпаитовым, т. е., иначе говоря, в этот переходный момент последовательность кристаллизации оказывается слабо выраженной, и порода или жильное выделение получают характер анхиэвтектический.

Интересно однако, отметить, что аптаитовый порядок наблюдается не только в породах нефелинсиенитового семейства; он очень характерен для некоторых габброидных пород, в которых нередко магнетит и особенно титаномagnetит выделяются с рядом цветных компонентов в конце процесса кристаллизации, образуя характерные жильные месторождения титаномagnetитов (И. Малышев, 1934 г.).

2. Анализ геохимических процессов с точки зрения их энергетики привел меня к общему выводу, что последовательность кристаллизации в природных расплавах, флюидах и растворах следует в общем в порядке понижения энергии их решеток U^1 .

Энергия решетки соединения U быстро, хотя и не очень точно, рассчитывается по моим формулам, причем в основу расчетов кладутся условные энергетические константы ионов элементов—эки. Такие же эки мною определены и для комплексных анионов и катионов; однако, последние величины много менее точны, чем первые, так как в ряде случаев нам неизвестна точная величина радиуса комплексного иона.

Величины эквов (т. е. эквов, деленных на валентность) определяют энергию связи с ионом другого знака и следовательно обратны по величине силе основности или кислотности иона.

Прилагаемая табличка дает ряд величин, применяемых мной для определения U путем их суммирования согласно химической формуле.

Величины эквов главных анионов и катионов

Ион	ЕК	Ион	ЕК	Ион	ЕК	Комп. ион	ЕК	Комп. ион	ЕК
Na ⁺¹	0.45	Al ⁺³	4.95	O ⁻²	1.55	[CN] ⁻¹	0.25	[PO ₄] ⁻³	1.50
K ⁺¹	0.36	Fe ⁺³	5.15	S ⁻²	1.10	[NO ₃] ⁻¹	0.18	[TiO ₄] ⁻⁴	ок. 2.5
Mg ⁺²	2.15	Cr ⁺³	4.75	F ⁻¹	0.37	[SO ₄] ⁻²	0.70	[AlO ₄] ⁻⁵	ок. 4.0
Fe ⁺²	2.12	Ti ⁺³	4.65	Cl ⁻¹	0.25	[CrO ₄] ⁻²	0.70	[FeO ₄] ⁻⁵	ок. 3.9
Ca ⁺²	1.75	Ti ⁺⁴	8.40	Br ⁻¹	0.22	[CO ₃] ⁻²	0.75		
NH ₄ ⁺¹	0.37	Mn ⁺⁴	9.10	J ⁻¹	0.18	[WO ₄] ⁻²	0.60		

Совершенно очевидно, что преобразование атома, напр. C⁺⁴ или Al⁺³, из катиона в комплексный анион связано [CO₃]⁻² или [AlO₄]⁺⁵ внешне с очень большой «потерей» энергии, если только мы U будем расчислять не из полной ионизации всех атомов, а из расчета предполагаемых в растворе комплексов². Это понижение очень велико для одних (напр. для C) и менее значительно для Al и Ti, чем очевидно и обуславливается двойственная природа последних ионов в природных растворах. Значительное понижение U , расчисленного таким образом как U_k , ведет к увеличению подвижности системы, меньшей способности ее к кристаллизации и следовательно к перемещению образования кристаллической решетки по координате времени.

Мы можем как общее правило сказать:

Образование из простого катиона комплексного аниона ведет к значительному увеличению радиуса иона, к коренному уменьшению соответственных

¹ Это относится к диссоциированным растворам, но требует поправки на поляризацию.

² Энергию такого комплекса, расчисленную на комплексные ионы, мы называем U_k .

ЕК, U_{κ} и к перемещению начала фиксации элемента в виде осадка по направлению к концу процесса¹.

Какие же причины ведут к образованию комплексных анионов в геохимии? Анализ таблицы Менделеева по отношению к геохимическим процессам позволяет высказать следующее.

При перемещении по Менделеевской таблице вправо с увеличением валентности, начиная частично с третьей группы, но полностью с пятой, намечается под влиянием явлений поляризации стремление к образованию комплексных анионов², причем катионы (напр. C^{+4} , Si^{+4} , V^{+5}) преобразуются в комплексные анионы $[CO_3]^{-2}$, $[SiO_4]^{-4}$, $[PO_4]^{-3}$ и т. д. Ряд элементов четвертой и пятой группы мы знаем в геохимии лишь в форме таких комплексных ионов (напр. Nb), для других мы наблюдаем возможность образовывать как простые катионы, так и комплексные анионы (Al, Cr, Ti, Zr, Fe^{+3} Mn^{+3} , и т. д.). Помимо следовательно способности простых катионов в левой части таблицы превращаться в комплексные анионы, мы наблюдаем и другое явление—образование из простых анионов комплексных анионов при окислении (вместо S^{-2} образуется $[SO_4]^{-2}$), что имеет место в гипергенной обстановке земной коры.

3. Рассмотрим сначала самый простой случай—окисление при гипергенном процессе: оно ведет в геохимии к двум основным реакциям: к превращению анионов (S, Se, Te, также N^{-3} и в меньшей степени Cl и J) в комплексные анионы и к превращению ряда простых катионов в комплексные анионы.

Пример: $Zn^{+2}S^{-2}, O^{-2}$ дает $Zn^{+2}[SO_4]^{-2}$. U_{κ} полученного соединения много меньше, чем если бы мы произвели расчет из всех элементов, как самостоятельных ионов.

Пример: MoS_2 дает $[MoO_4]^{-2} + [SO_4]^{-2}$, т. е. образуется два комплексных аниона, которые должны или отыскать себе для нейтрализации катионы (напр. вытеснив другую кислоту), или дать начало неполностью усредненным кислым растворам $[SO_4]^{-2}$ или образовать так называемые охры (WO_2 , MoO_3 и т. д.).

Пример: Соединения Fe^{+3} переходят в Fe^{+3} или в $[Fe_2O_4]^{-2}$, или в $[FeO_4]^{-5}$, т. е. образуется ряд комплексных анионов из катионов благодаря повышению валентности.

Итак, процесс окисления связан в природе с образованием комплексных анионов как из анионов, так и их катионов; в результате получают соединения из ионов больших

¹ Мы можем наметить такие ряды:

	Ранняя протокрист.	Конец протокрист.	Телокрист. или гиперг. процесс
Fe	$Fe^{+2} - Fe^{+3}$ катионы в силикатах	$[FeO_4]^{-5}$ магнетит	$[FeO_4]^{-5}$ эгирин
Al	Al^{+3} корунд	$[Al_2O_4]^{-2}$ шпинель (?)	$[AlO_4]^{-5}$ в сложн. силикатах
Ti	Ti^{+3}, Ti^{+4} в гранате, ильмакте	$[TiO_3]^{-2}$ ильменит	$[TiO_4]^{-4}$ в титаносил. апатит. магмы
Cr	Cr^{+3} в оливине	$[Cr_2O_4]^{-2}$ в хромите	$[CrO_4]^{-2}$ в минер. поверхн. (крокоите и др.)

¹ Или к образованию летучих соединений с замкнутой структурой (по Косселю). Если соединения молекулярного типа оставляют расплав благодаря своей летучести, то комплексные анионы, наоборот, сохраняются в нем до конца благодаря своей большой растворимости: и в том и в другом случаях протокристаллизация магмы лишается своих компонентов с валентностями ≥ 4 .

² Интересно, что, как только появляется сильный анион в виде фтора, эти циркулирующие комплексы распадаются с образованием вторичного циркона.

радиусов, малых U_k и таким образом в последовательном ходе кристаллизации занимающих более позднее место. Это будут легко мигрирующие образования водных растворов, но не магматической или пневматолитической кристаллизации. Окисление ведет таким образом к более позднему выпадению элемента в виде комплекса и вместе с тем уменьшает количество сильных¹ свободных катионов.

4. Анализ приведенных примеров подводит нас вплотную к проблеме агпаитовых магм.

Предположим, что в магме по тем или иным причинам получился избыток щелочей или вообще сильных катионов (со слабыми экнами). Такой избыток K_2O , Na_2O , FeO , CaO или катионов K , Na , Ca не может привести к энергетически устойчивой гетеровалентной постройке, так как не хватает кислотных радикалов для усреднения. Избыток сильных катионов в такой системе по закону действующих масс для равновесия может быть уничтожен лишь путем перевода части амфотерных катионов в комплексные анионы. Такой процесс может произойти тремя путями: 1) соединением анионов в комплексные анионы, 2) превращением анионов амфотерных катионов, например Al^{+3} , Ti^{+3} , может быть Ti^{+4} , Zr^{+4} или 3) путем окисления катионов, т. е. перевода их в более высокую валентность, с большей способностью к образованию комплексных анионов, например, $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$, или Mn^{+2} в Mn^{+3} и Mn^{+4} . Рассмотрим примеры: из типичного плумазитового расплава образуется Al_2SiO_5 , в котором Al играет роль катиона; в полевошпатовом комплексе $[AlO_4]_2^{-5}$ $[SiO_4]_2^{-4}$ имеем два типичных комплексных аниона с суммарной ненасыщенной валентностью⁻². Другой пример: в плумазитовом растворе—циркон $[ZrO_4]^{-4}$ $[SiO_4]^{-4}$; в агпаитовых магмах—комплексные цирконосиликаты $[ZrO_4]^{-5}$ $[SiO_4]^{-4}$ требующие насыщения избыточной валентности катионами. Интересно, что даже олово в щелочных магмах превращается в комплексный анион и увлекается вместе с Nb , Ta , Ti и Zr .

Таким образом мы можем сказать: увеличение сильных катионов в расплаве, т. е. катионов с низкими экнами и экнами, особенно одновременное с увеличением содержания кислорода, должно вести к образованию из части катионов комплексных анионов, что относится в первую очередь в Al , Ti , Zr , Fe^{+3} и т. д. Образование этих катионов вызывает переход их кристаллизации из ранних фаз, отвечающих высоким экмам, в фазы позднейших кристаллизаций; таково превращение циркона в цирконосиликаты кальция и натрия, образующиеся в остаточных пегматитах², превращение $Fe_2O_3 + FeO$ в Fe^{+2} Fe^{+3} $[FeO_4]^{-5}$ в магнетит, TiO_2 в $[TiO_3]^{-2}$ типа ильменита с выпадением последнего в конце процесса кристаллизации габброидных магм; очень характерна роль Ti , который способствует образованию титаномagnetита, перемещающая последний согласно агпаитовому процессу в конечные стадии магматической кристаллизации. Отсюда характерное приурочивание именно титаномagnetита к щелочным магмам большей основности, превращение Fe_2O_3 в $[FeO_4]^{-5}$, что ведет к образованию эгриновых молекул и т. д. Характерно для тех же агпаитовых магм превращение Ce_2^{+3} в $[CeO_2]^{-4}$ с характером слабого кислотного радикала и т. д.

Таким образом агпаитовый порядок есть необходимое

¹ Мы называем сильными такие катионы (соответственно анионы), которые обладают большой щелочностью, т. е. способностью образовывать ионы $[OH]$, резко электро-положительными чертами, что выражается низкими величинами $U_{\text{экв}}$.

и логическое следствие усиления катионов в расплаве, особенно в случае избытка кислорода; для агпаитовых нефелинсиецитов такую роль сильных катионов играют Na, K и Ca, для габброидных—Fe, Mn, Ca. Необходимо отметить, что даже одно увеличение кислорода может вести к увеличению числа комплексных анионов и к некоторой агпаитности процесса. Мы имеем в этом простое следствие закона действующих масс. Весь цикл контактных процессов в карбонатах получает новое освещение.

5. Итак, состав и порядок выпадающих при геохимических процессах кристаллических веществ находится в зависимости от характера группировки атомов в простые ионы или в комплексные в расплаве, флюиде или растворе. Эта группировка в свою очередь зависит от соотношения силы в расплаве или в растворе катионов и анионов, наличия летучих компонентов, избытка кислорода и т. д. и предопределяет для ряда элементов время их кристаллизации в прото- и теловыделениях, на основе изменения величины их экв (т. е. растворимости) и экв, как обратных величин щелочности (основности) и кислотности.

Щелочные породы и их пегматиты особенно резко несут черты двойственной природы некоторых катионов и потому разделяются на два резко отличных типа под влиянием большего или меньшего накопления сильных катионов и освобождения от анионов. Аналогичное явление наблюдается и в породах габброидного типа и повидимому на контактах гранитов и известняков.

Геохимическое объяснение наиболее вероятных путей этих процессов будет дано в другой работе. Несомненно, что приводить к этому результату могут разные пути, среди которых два геохимически наиболее вероятны: появление избыточного сильного катиона Ca^{+2} при удалении CO_2 и вообще катастрофическое выделение летучих погон, преимущественно молекул из анионов (галлоидов, S) в местах сбросовых линий, т. е. при наличии одного из двух условий, очевидно играющих особую роль в образовании щелочных пород.

Мы должны обратить внимание на то, что вообще само разделение на летучие погony и на остаточный пегматит связано с накоплением в первом сильных анионов (без образования комплексов—напр. рутил) и с накоплением в последнем сильных катионов и кислого остатка SiO_2 . Совершенно понятно, что остаточный расплав по мере освобождения от избытка SiO_2 делается щелочным и идет по пути образования комплексных анионов (для Ti—ильменит, рутил лишь в результате распада). Отсюда образование магнетита в щелочных гранитах (Байкальский тип) и эгириновых молекул в метасиликатах гранитов и сиенитов агпаитового типа, особенно на контактах. Ход серий Боуэна именно идет в сторону усиления щелочности, чему отвечает падение величин экв.

Итак, в схеме: последовательность процессов геохимической кристаллизации в значительной степени определяется соотношением силы анионов и катионов, выражаемой падением величины эка (и экв) и связанным с этим возникновением комплексных анионов с малым энергетическим показателем решеток и потому со способностью к поздней кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

- Fersman A., *Geochem. Migration der Elemente*, Halle, 1929, I, p. 20—29.
 Goldschmidt V. M., *Elemente und Mineralien Pegmatit, Gesteine, Nachr. Math. Phys. Ges. Wiss. Göttingen*, 1930, p. 374—376.
 Ферсман А., Энергетическая характеристика геохимических процессов, Доклады Академии Наук, 1935, Май.
 Ферсман А., Система эков, Доклады Академии Наук, 1935, II, стр. 559—566.
 Ферсман А., Периодический закон Менделеева в геохимии, Труды Юбил. Менд. съезда 1935, (в печати).
 Ферсман А., Геохимические параметры железа, «Успехи химии», 1935 IV, 5, стр. 731—755.
 Bowen L., *Phys. Chem. Investig. «Lindgren. Vol.» N. Y.*, 1933, p. 118—128, s. Ross. ibidem, p. 131—138.

A. E. FERSMAN. ON THE GEOCHEMISTRY OF ALCALINE MAGMAS.

SUMMARY

In 1929, I placed special insistence on the peculiarities of crystallization of some nepheline rocks, observable in the case of Khibin Tundras, where, contrary to Rosenbusch's rule, the ferrous components, namely the ores and compounds of Zr, Ti, and P, do not separate at the beginning of crystallization, but do so at the very end, thus entailing an anomalous composition of the pegmatitic residue. Striking examples of agpaites are afforded by the final products of crystallization of the bulk of rocks in the Khibin Tundras, Greenland (the Julianehaab massif), Pilansberg in South Africa and others, where the pegmatitic residues contain accumulations of minerals rich in Fe and Ti, such as aenigmatite and aegirine, zirconosilicates titanosilicates, ilmenite etc. Contrary to the latter, the pegmatites of the nepheline-syenites of the usual (the miaskite) type, display an accumulation of leucocratic minerals, such as nepheline, sodalite, fluorite, the zirconium being combined as the zircon of earlier generations, etc.

For these rocks with an inverse succession of crystallization, I have used Ussing's term «agpaitic», while Goldschmidt has connected with this phenomenon an excess of alkalies over alumina.

It is, however, interesting to note that the agpaitic order is noticeable not only in the rocks of the nepheline-syenitic family; it is also characteristic of some gabbroid rocks, where magnetite, and more particularly titanomagnetite, is often segregated together with a number of coloured components, towards the close of crystallization, forming characteristic vein deposits of titanomagnetites.

The agpaitic order is therefore a necessary and logical outcome of the increase of the strong cation content in a melt, the more so in the case of an excess of oxygen; for the agpaitic nephelinesyenites, the part of excess strong cations is filled by Na, K or Ca, for the gabbroid ones, by Fe, Mn, Ca. It is to be noted that an increase in the oxygen content may in itself suffice to increase of complex anions and to promote a degree of agpaiticity in the process.

The general scheme may thus be formulated as follows: The sequence of processes of geochemical crystallization is to a great extent determined by the ratio of strong anion and cation content and the resulting formation of complex anions with low energy of lattices and therefore subjects to late crystallization.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ РЕШЕТОК

А. Е. ФЕРСМАНА

Общие положения

В ряде своих докладов я указал на методику вычисления энергии решеток путем сложения эквов (энергетических констант ионов в решетке). В ряде таблиц (Доклады АН, 1935, II, стр. 560) мною были даны средние эффективные эки, которые должны быть положены в основание таких расчетов и которые позволяют легко и быстро решать задачу о величине U с точностью, однако, не больше $\pm 10\%$. Величины эквов были мною расчислены на основании большого количества относительно простых соединений бинарного типа, и потому в первую очередь могли удовлетворять расчетам этих более простых химических соединений. Одновременно с этим они отвечали условию полной недеформируемости ионов, т. е., носили такой же характер, как ионные радиусы В. М. Гольдшмидта, которые являются тоже средними величинами. Между тем совершенно очевидной являлась необходимость уточнения этих величин путем введения поправок на поляризацию и вообще на антураж.

Таким образом возникал вопрос, применимы ли полученные мною средние эффективные эки к более сложным многоатомным соединениям и можно ли хотя бы грубо эмпирически наметить поправки величин U на антураж? Настоящая статья посвящена выяснению лишь первого вопроса.

Привожу анализ ряда примеров¹.

Энергия решеток H_2O и эки H^{-1} , H^{+1} , $[OH]^{-1}$ и $[SH]^{-1}$. Я хочу очень кратко на примере важнейшего соединения—воды—указать на удобство пользоваться моими эками, даже если они и получены косвенно и без большой точности.

EK_H^{-1} получается достаточно точно из гидратов металлов, что видно из следующего сопоставления:

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH
По Шерману	219	192	169	163	156
По экам	223	197	174	167	159

¹ В дальнейшем изложении мною приняты величины эквов, согласно моей статье «Система эквов». Доклады АН, 1935, II, стр. 560. Изменены лишь: K—0.37 (вместо 0.32); Mg—2.10 (вместо 2.20); Si—8.60 (вместо 9.00).

Очень характерно влияние поляризации и особенно «radius ratio» Паулинга, который, как показали мои вычисления, сводит путем поправок отклонения до ± 2 б. калорий.

Получаем достаточно точно среднюю величину $EK_{H^{-1}} = 0.32$. Если расчитать его, приняв $R_i = 1.54$ согласно Гольдшмидту по моей формуле $\frac{W^2}{2R}$, то получаем полное совпадение. В больших калориях — EK отриц., $H-82$ б. калорий.

EK^{+1} — непосредственных определений нет, а между тем это несомненно исключительной важности величина; к ней можно подойти косвенно и при том двумя путями. Прежде всего EK легко растворимых ионов, как мы знаем, вообще близок по величине к энергии гидратации, которая для H^{+1} по Фаянсу и другим равна 260 калориям, в переводе на масштаб эков примерно 1 (260 : 256.4). С другой стороны, верхним пределом эков катионов является J , выраженный в б. калориях, или в переводе на эки $\frac{23 \cdot i}{256 \cdot 4}$, из величины потенциала ионизации — 13.53 — получаем величину 1.22.

Исходя из обычных соотношений с величиной J , мы должны ориентировочно принять $EK_{H^{+1}}$ около 1.1 (в б. калориях 282); размер иона H^{+1} ничтожен, так как он представляет голое ядро, однако практическая (расчетная) величина «радиуса» приводит к условному $R=0.10$ А°.

$EK [OH]^{-1}$ как комплексного иона пока неизвестен, но косвенно можно его принять на основании величины гидратации (которая равна 90—97 б. калорий) значит около 0.37 (~95 кг. кал.)¹.

Получив таким образом нужные величины эков, мы можем определить: H_2O как $2H^{+1} + O^{-2}$

$$M = 960 \text{ б. калорий } (= 41.3 \text{ эл. вольта}) \text{ соответственно} \\ M \text{ для } H_2S = 845 \text{ б. калорий.}$$

По данным сложных вычислений (по модели) M воды равна 37.0; 38.3; эл. вольт, исходя из цикла Габера-Борна = 44.0 эл. вольт; как видно, совпадение величин вполне приемлемое.

$$\text{компл. } H_2O \text{ как } H^{+1} + (OH)^{-1} \text{ компл.} = 371.0 \text{ калорий.}$$

Расчислим энергию для некоторых летучих углеводородов и вообще для галоидных соединений углерода и кремния, для которых U можно приравнять к M

	SiH_4	SiJ_4	CH_4	CCl_4	CF_4	$SiCl_4$
Эксперим.	2 622	2 116	3 887	3 400	3 380	2 231
По экам	2 530	2 386	3 452	3 380	3 380	2 305

Средний эк для углерода 12.20².

Для кремния всюду примем условный средний эк 8.60.

¹ Интересно отметить, что исходя из данных С. D. West (1935), нужно принять EK для $[SH]^{-1}$ около 0.23 (59 б. калорий) или несколько меньше (до 0.20), что приводит к M для H_2S около 340 б. калорий против 338 экспериментальных (при расчете $H^{+1} + [HS]^{-1}$).

² Мы видим на этом примере, что, зная пределы колебаний эков (для углерода 11.9—13.2, для Ag 0.53—0.69), можно принимать в расчет соответствующую величину EK , в зависимости от поляризуемости и антуража. Этим намечается путь для поправок на поляризацию.

Энергия сложных соединений тройных систем

Шерман дал интересные определения нескольких довольно сложных систем перовскитовой структуры. Очень интересно было сравнить его экспериментальные величины и подсчеты по величине эквов, что сведено в нижеследующей табличке:

	По Шерману		По Ферману
	Эксперимен.	Вычисл.	По теории эквов
KMgF ₃	878	887	915
KNiF ₃	923	893	934
KZnF ₃	909	884	937
CsCdCl ₃	738	709	781
CsHgCl ₃	762	684	807
CaSnO ₃	3 652	3 648	3 662

Первая десятичная расчетов Шермана мною опущена в виду точности расчетов не больше ± 1 б. калория. Теплоты процессов определены им по сумме входящих бинарных соединений (что конечно условно).

При несомненной сложности соединений мы должны признать точность расчетов по средним эффективным эквам вполне достаточной. Вообще симметричность построек требует уменьшения суммы, что явно видно из результатов моих вычислений. Очевидно, случайным является совпадение величин U для последней соли.

Энергия сложных силикатов (из простых ионов)

Мы не имеем, к сожалению, достаточных термохимических данных, чтобы по циклу Габера-Борна расчислить энергию сложных силикатов, и должны ограничиваться примерными подсчетами Шибольда, который на основании косвенных соображений (весьма малой точности) пришел к следующим величинам энергии решеток для некоторых наиболее важных силикатов:

Минерал	Формула	По Шибольду		По Ферману	
		По окисл.	По расчету	По эквам	
				при эке 9.0	при эке 8.0
Кварц	SiO ₂	—	2 662	3 099	2 842
Нефелин	NaAlSiO ₄	4 325	(4 434)	5 352	5 096
Калиофиллит	K	4 270	— 55	— 23	—
Эвкритит	Li	4 341	+ 16	+ 26	—
Лейцит	KAlSi ₂ O ₆	6 932	7 052	8 423	7 911
Альбит	NaAlSi ₃ O ₈	9 649	(9 780)	11 550	10 780
Ортоклаз	K	9 594	— 55	— 23	—
Петалит	LiAlSi ₄ O ₁₀	12 327	(12 469)	14 640	13 650

Мы видим вполне приемлемое совпадение величин, причем однако необходимо отметить, что в то время как различия между силикатами с разными катионами близки к расчетам по эквам, общие величины, расчисленные по эквам: 9.0 на 15—20% выше, а по эку 8.0—на 10% выше расчетов Шибольда. Хотя это расхождение постоянно и в общем термо-

химически неприемлемо¹, тем не менее вообще является ценной возможностью применения эков к расчету энергии очень сложных комплексов, хотя бы в пределах первой точности.

Энергия соединений с комплексными ионами

Всякую нейтральную молекулу, содержащую комплексный ион, мы можем рассматривать как энергетическую систему или из самостоятельных простых ионов или из комплексных. Так, в простейшем случае U полное для KCN будет равно сумме эков $K^{+1} + C^{+4} + N^{-5}$ или же U_K будет равняться сумме эка $K^{+1} + \text{эк } [CN]$. Нет никакого сомнения, что именно последняя величина нас будет интересовать, поскольку именно комплексные ионы мы будем считать исходными при построении решетки, и их присутствие мы принимаем в растворах. Приведем несколько примеров на основании нижеследующей таблички эков:

	Эки экспер.	Эки вычисл.		Экспер.	По экам
$[CN]^{-1}$	0.21—0.26	0.25	$NaCN$	170	179
$[NO_3]^{-1}$	—	0.18	KCN	156	156
$[NH_4]^{+4}$	0.34—0.37	0.36	$RbCN$	150	140
$[SO_4]^{-2}$	—	0.70	$CsCN$	142	136
$[CO_3]^{-2}$	—	0.65	NH_4F	177	181
$[SiO_4]^{-4}$	—	2.75	NH_4Cl	153	156
			NH_4Br	147	141
			NH_4I	144	136

Энергия легколетучих соединений

Нет никакого сомнения, что для соединений с очень низкой температурой кипения, т. е. легко летучих газов, так называемая молекулярная энергия (M) должна быть близка к энергии решетки, причем: $M = U - S$ (теп-лота сублимации). Эта термохимическая близость иллюстрируется очень хорошо нижеследующей табличкой:

Соединения	HF	HCl	HBr	HI
M термохим. определ.	364	324	317	304
U по экам	371	345	333	328

Хотя точность совпадения и не очень велика, и для термохимии недостаточна, все же таблица показывает совпадение порядков величин, несмотря на весьма вероятную сильную поляризацию молекул.

Приведем еще несколько более сложный пример: NH_3 , принимаем вместе с ван-Аркелем за $3H^{+1} + N^{-3}$; эк H^{+1} определен как 1.1; эк N^{-3} мною расчислен косвенно (экстраполирован по ряду $C^{-4} N^{-3} O^{-2} P^{-1}$) и должен иметь величину примерно 3.5 (по диаграмме Мозели получается 3.6).

¹ Причина расхождения должна лежать в слишком высоком эке кремния, что видно из энергии решетки кварца; частично зависит от того, что в расчетах Шибольда не достаточно учтена энергия, выделяемая при соединении окислов. Эк 9.0 вычислен мною из величины экспериментальных 3 097 б. калорий, что вероятно преувеличено; но и меньший эк 8.0 тоже не вполне уничтожает разницу.

Получаем по экам $M=U=1741$ б. калорий; ван-Аркель дает по круговому процессу 80 эл. вольт, по моделям 84 и 78, причем на основании расчетов электрического момента дает предпочтение последней модели с $M=78$ эл. вольт $=1794$ б. калорий. Совпадение полное.

Явления поляризации

Как видно из предыдущего, мы строим все наши расчеты на аддитивность некоторых средних эквов, которыми пользовались по таблице так же, как мы пользуемся в кристаллохимии радиусами ионов по таблице В. М. Гольдшмидта. Но и те и другие величины зависят еще от антуража (двойного отталкивания) и от явления поляризации, которое основано на сложной активной поляризации катионами и пассивной поляризуемости по преимуществу анионов. Детальный анализ колебаний величин эквов в решетках с разной поляризационной силой позволяет точнее связать экспериментальные эки с антуражем и получить ряд очень ценных выводов. Должен однако оговориться, что, поскольку мои средние для катионов заимствованы из экспериментальных данных деформированных решеток, они для катионов большой поляризационной способности уже включают в себе влияние этого фактора, т. е. могут рассматриваться как эффективные эки при условном однако отнесении всех отклонений к катиону. Усиление поляризации ведет к усилению U , ответственному увеличению EK , пониженной растворимости по отношению к простым ионам и более сложным взаимоотношениям с комплексными анионами, где усиленная поляризация лишь до известного предела ведет к укреплению решетки, а далее или ее деполаризует полностью или частично или ведет к летучим комплексам замкнутого типа. Несомненная закономерность всех этих процессов позволяет внести в геохимический анализ ряд очень важных моментов, о чем речь в следующем исследовании.

Общие выводы

Мы можем следующим образом резюмировать наши выводы.

1. Применение при изучении энергии природных процессов величин, названных мною эками, представляет несомненное методологическое удобство для определения энергии решеток даже весьма сложных соединений.

2. Пользование таблицей средних эффективных эквов дает возможность в первом приближении решать вопрос об энергии решеток как простых, так и более сложных ионных и атомных соединений.

3. Аддитивность эквов при выводе U ограничивается явлениями поляризации, которые грубо количественно позволяют подходить с большой точностью к решению задачи в каждом конкретном случае, если мы знаем пределы колебаний эквов.

4. Помимо эквов простых ионов возможно (с малой точностью) определить эки комплексных анионов, благодаря чему мы можем различать U из простых ионов и I_K из комплексных ионов сообразно с характером их диссоциации в растворах и расплавах.

5. Оставляя для дальнейшего обсуждения вопрос о физическом значении понятия эквов и вопрос о правильности выбора соотношений между эками анионов и катионов, мы все же можем подчеркнуть, что приведенные подсчеты показывают удобство пользоваться для ряда задач средними эффективными показателями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sherman J., Crystal Energies of Ionic Compounds, Chem. Review, 1932, XI, p. 93—170.
2. Ван-Аркель, Химическая связь с электростатической точки зрения, Л., 1934, стр. 85—90.
3. Schiebold E., Über die Isomorphie der Feldspatmin., Neues Jahrb. f. Min., 1931, Festband Brauns, p. 282—293.
4. Ферсман А. Е., Энергетическая характеристика геохимических процессов, Доклады Акад. Наук, 1935, II, стр. 263—269.
5. Ферсман А. Е., Система эков, Доклады Акад. Наук, 1935, II, стр. 559—566.
6. Леммлейн Г. Г., Порядок выделения силикатов и энергия их кристаллической структуры, Доклады Акад. Наук, 1936, I, стр. 29—31.

A. E. FERSMAN. THE USE OF EKS IN DETERMINING CRYSTAL ENERGIES
SUMMARY

The general conclusions of this paper may be summarized as follows:

1. In studying natural processes, the application of the values, which the author terms eks, is undoubtedly a convenient method of determining the crystal energy of very complex compounds.

2. The table of average effective eks enables one to solve to a first approximation problems of the crystal energy of both simple and more complex ionic and atomic compounds.

3. The additivity of eks in calculating U is limited to polarization phenomena, which permit a roughly quantitative solution of the problem in every individual case provided the limits of variation of the eks are known.

4. Besides eks of simple ions, it is also possible to determine (with low accuracy) eks of complex anions, and therefore U of simple ions and U of complex ions (U_K) should be distinguished according to their dissociation in solutions and melts.

5. Leaving both the problem of the physical significance of the ek notion and the problem of choosing the relations between the eks of anions and cations for future discussion, the calculations given in the paper demonstrate in a number of problems the convenience of using mean effective indices.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ЦВЕТНОМУ ЗРЕНИЮ

Н. Т. ФЕДОРОВА и В. И. ФЕДОРОВОЙ

(Представлено академиком П. Н. Лазаревым.)

1. Новое определение трех основных кривых цветного зрения. Если сущность и механизм периферического зрения можно в настоящее время считать в основных чертах выясненными (1), то значительно хуже обстоит дело со зрением центральным, цветным, механизм которого до сих пор еще во многом неясен.

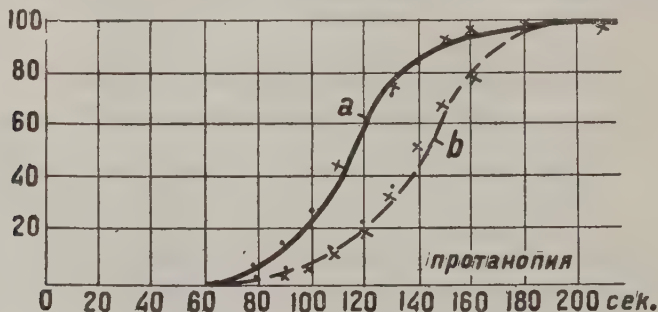
Кривые «основных раздражений» Кенига и Дитерици (2), полученные ими в 1886 г. и неправильно названные кривыми «основных ощущений», были получены в условиях, не обеспечивающих чистого колбочного зрения, и кроме того они являются комбинацией кривых смещения спектральных цветов для двух лиц с нормальным цветным зрением и для 4 дихроматов: основные цвета Кенигом и Дитерици были выбраны так, чтобы уравнения смещения цветов для дихроматов получались, как частный случай из уравнений для трихроматов при выпадении одного из этих основных цветов. Новые определения кривых сложения спектральных цветов, произведенные Гилдом (3) для 7 человек (1931 г.) и Райтом (4) для 10 человек в гораздо более совершенных условиях, преследуют чисто практические, колориметрические цели и кроме того тоже выполнены в условиях темновой адаптации и с полем зрения в 2° , что не обеспечивало чистого колбочного зрения. Исследование же Кольрауша (5) (полностью еще не опубликованные) и Гамильтона и Фримена (6) показали, что кривые, полученные в условиях световой адаптации и малого поля зрения, существенно отличаются от кривых Гилда.

В 1934 г. Райт (7) опубликовал новое экспериментальное исследование, где он для своего собственного глаза, комбинируя кривые сложения для спектральных цветов 650, 530 и 460 м μ с нахождением из явления цветовой адаптации основных фундаментальных (в физиологическом смысле) цветов, построил кривые основных возбуждений. Зеленая основная кривая его от 460 м μ и до фиолетового конца спектра лежит ниже 0, что нам представляется трудно объяснимым с точки зрения биофизической.

Недостаточно тщательное соблюдение условий чистого колбочного зрения, что явствует хотя бы из сравнения его спектральной кривой с соответствующей кривой Кольрауша, быть может является одной из причин, вызывающих этот своеобразный ход его «зеленой» кривой. С другой стороны, им делается допущение, что цветовая адаптация одного глаза

не влияет на цветовые установки другого, так что этот другой глаз может служить для измерения тех изменений, которые имеют место в первом при цветовой адаптации, что противоречит опытам Аллена и во всяком случае требует еще экспериментального подтверждения.

В отличие от Гилда, Кольрауша, Гамильтона и Фримена и так же, как и Райт, мы поставили своей целью получить кривые, подобные старым кривым Кенига и Дитерици, т. е. кривые основных раздражений глаза, которые помимо общего значения для физиологической оптики и для понимания механизма нашего цветного зрения необходимы для построения в высшей метрики цвета (в шредингеровском смысле), обнимающей



Фиг. 1.

чувствительность нашего глаза к изменениям в цветности, в насыщенности и яркости цвета, определяемым из установок на едва заметное различие и на наибольшее сходство (уравнения шредингеровской высшей метрики цвета не являются инвариантными в отношении линейных преобразований осей координат). Для достижения намеченной цели мы выбрали следующий путь. В наших предыдущих работах (8, 9, 10) нами было установлено, что в результате действия на глаз весьма ярких спектральных красных или зеленых лучей можно получить явление кратковременной цветной слепоты на красный или зеленый цвет. Это явление временной цветной слепоты длится около одной минуты, после чего начинается сначала медленное, а затем быстрое возвращение нашего цветного зрения к норме, как это показано на фиг. 1 (кривая *a* или *b*, которая представляет восстановление нормального цветного зрения после вторичного утомления), причем по оси абсцисс отложено время в секундах, а по оси ординат то количество красного (670 мμ) (в относительных по отношению к тому, которое требуется при нормальном зрении, единицах), которое нужно прибавить к зеленому (536 мμ) для того, чтобы получить желтый цвет (589 мμ). Укажем здесь, что в нашей статье (10) мы дали и теорию, количественно объясняющую этот ход восстановления нормального цветного зрения. Из этой теории понятен и тот прямолинейный ход возвращения зрения к норме, который наблюдал Райт в явлении цветовой адаптации: он получается из выведенных нами формул¹:

$$E_m = \frac{D_1(1 - e^{-\alpha_3 t})}{A_1 + B_1 e^{-\alpha_3 t}} \quad \text{и} \quad E_b = \frac{D_2 \left(1 - \frac{1}{bt + d}\right)}{A_2 + \frac{kAe^{-pt}}{1 - Ae^{-pt}}},$$

¹ Формула эта отличается от ранее выведенной П. П. Лазаревым лишь тем, что и в числитель и в знаменатель ее входит один и тот же показатель α_3

если положить первой из них $B_1=0$ или во второй $A=0$ и разложить выражения, стоящие в числителях этих формул, в ряд по степеням t , отбрасывая все члены, содержащие t в степени выше первой. Для глаза, находящегося в состоянии красной или зеленой искусственной цветной слепоты, мы методом малых ступеней промеряли распределение яркости в спектре. Так как до $510\text{ м}\mu$ (приблизительно) влияние на распределение яркости в спектре третьей основной, «синей», кривой практически равно 0 (11), мы, промерив распределение яркости в спектре для неумоленного глаза, могли выразить полученные нами распределения яркости в спектре протанопического или дейтеранопического глаза в таких единицах, чтобы для любой длины волны до $510\text{ м}\mu$ сумма

$$L_p(\lambda) + L_d(\lambda) = L(\lambda),$$

где $L_p(\lambda)$ —светлота в спектре протанопы, $L_d(\lambda)$ —то же для дейтеранопы, а $L(\lambda)$ —для нормального глаза.

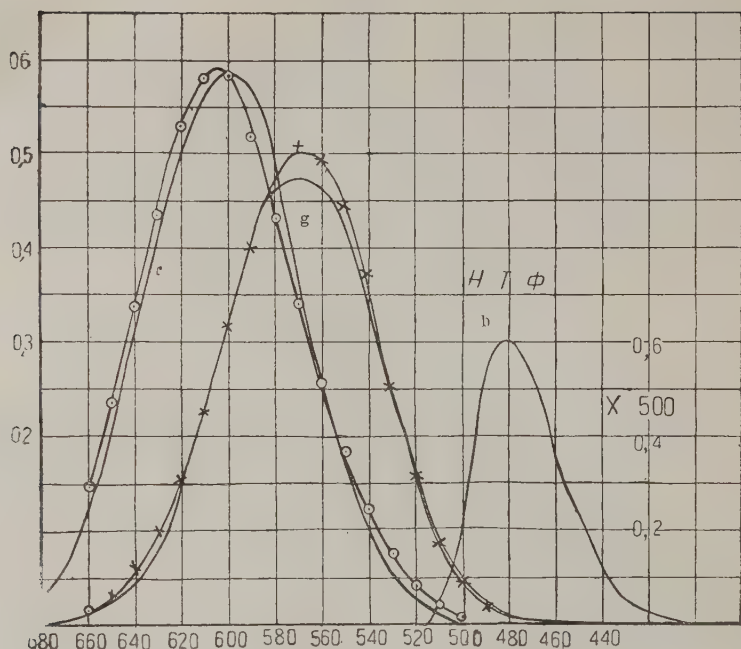
Этот метод дает нам красную или зеленую кривую, но он не может дать третьей—синей—кривой, т. к. влияние ее на распределение яркости настолько невелико, что искусственная цветная слепота на синий цвет не изменила бы ощутительным образом кривой распределения яркости в спектре. Поэтому, а также потому, что установка на тождество вообще точнее установок на наибольшее сходство, мы подошли к окончательному определению всех трех кривых следующим образом. Получив кривые смещения для спектральных лучей в $680, 517$ и $480\text{ м}\mu$ (эти лучи были взяты в качестве слагаемых Гамильтоном и Фрименом и наш опыт также показал известные преимущества этого выбора), мы чисто геометрическим путем изменили затем основные цвета—красный ($680\text{ м}\mu$) и зеленый ($517\text{ м}\mu$)—на такие, которые давали бы наилучшее приближение наших кривых сложения, выраженных в яркостных единицах к кривым r и g , полученным первым методом. Тем самым автоматически изменилась также и кривая для синего цвета ($480\text{ м}\mu$).

Лучшего приближения кривых сложения к кривым r и g (фиг. 2 и 3) нельзя и требовать, если принять во внимание, что получение кривых r и g связано со значительными трудностями, далеко не безвредно для глаз и что оно относится к высшей метрике, требуя часто установок не на равенство, а на наибольшее сходство, что вообще менее точно, чем установки со сложением цветов. Далее эти кривые чисто формальным путем были преобразованы нами в кривые, удовлетворяющие требованиям, чтобы R, G и B , взятые в равных количествах, давали бы стандартный белый свет М. О. К. (фиг. 4).

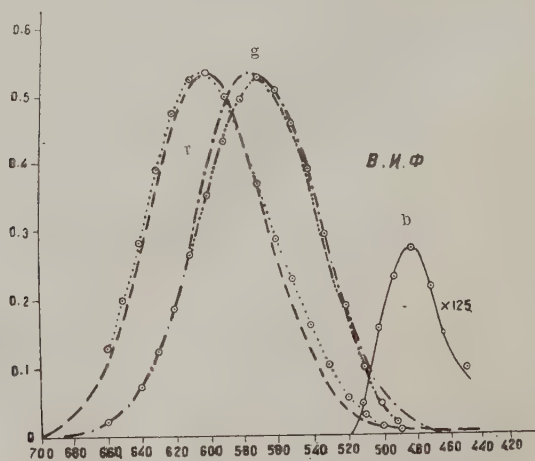
Предполагая в дальнейшем объяснить, пользуясь этими кривыми, все, связанные с ними явления нашего цветного зрения, для чего нужно было предварительно изучить эти явления количественно для наших глаз, мы начали с явления Бецольда-Эбнея—изменения цветового тона при прибавлении белого. Явление это удалось изучить на значительно большем протяжении, чем это сделал Эбней, и в более совершенных условиях, причем оказалось возможным связать его и с тремя основными кривыми.

2. А п п а р а т у р а. Все определение кривых основных возбуждений глаза было проведено на приборе для сложения цветов Гельмгольца, оптическая схема которого дана на фиг. 5.

На столике T помещена разносторонняя призма P с тремя шлифованными сторонами. Две коллиматорные трубы C_1 и C_2 перемещаются при помощи винтов R_1 и R_2 в то время, как труба B неподвижно закреплена так, что плоскость 3 призмы P перпендикулярна в ней.



Фиг. 2.



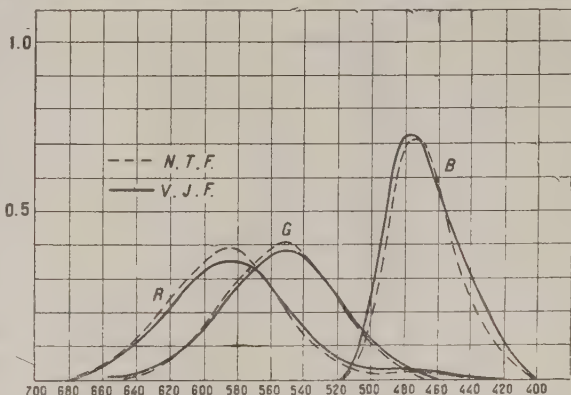
Фиг. 3.

Коллиматоры C_1 и C_2 содержат ахроматические линзы L_1 и L_2 и снабжены билатеральными щелями, ширина которых изменяется при помощи винтов Q_1 и Q_2 с точностью до 0.001 мм. Между щелями и линзами L_1 и L_2 в каждой коллиматорной трубе находится ахроматическая, двоякопреломляющая призма из известкового шпата (K_1 и K_2), которая может перемещаться по оси этой трубы.

Труба B содержит ахроматическую линзу L_3 и диафрагму dd , в которой находится щель S , около 2 мм высоты и $\frac{3}{4}$ мм ширины.

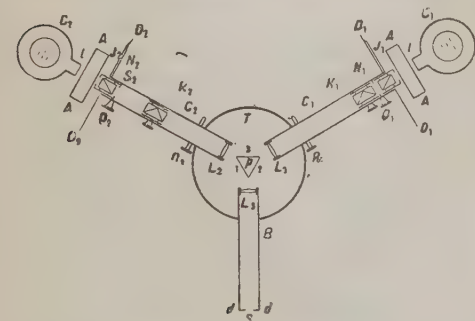
Предположим теперь, что призмы K_1 и K_2 удалены. Тогда глаз, глядя в телескоп через щель S , видит левую грань призмы, освещенную светом от правого коллиматора, и правую грань призмы, освещенную левым коллиматором. И в том и в другом случае освещение будет монохроматическим и однородным. Введение

призм K_1 и K_2 равносильно замене каждой щели двумя освещенными плоскополяризованными пучками света, плоскости поляризации которых перпендикулярны друг к другу. Каждый преломляющий угол призмы даст следовательно по два налагающихся спектра; и левая и правая половины поля зрения оказываются освещенными смесью двух монохроматических пучков. Вращением николей N_1 и N_2 можно изменять относительные интенсивности компонентов правой и левой смеси, яркость же всей правой или левой смеси можно изменять при помощи коллиматорной щели. Установив на равенство правую и левую половины поля зрения, мы получим уравнение между четырьмя



Фиг. 4.

взятыми цветами. Градуировка прибора Гельмгольца для сложения цветов по сравнению с обычными градуировками оптических приборов представляет некоторые особенности, которые должны быть здесь указаны. Во-первых, градуировка необыкновенного спектра, получаемого перемещением двоякопреломляющей призмы вдоль коллиматора, зависит от положения коллиматора относительно призмы P .

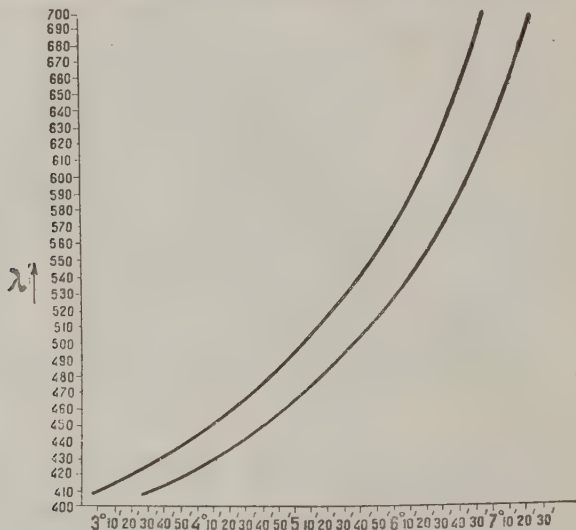


Фиг. 5.

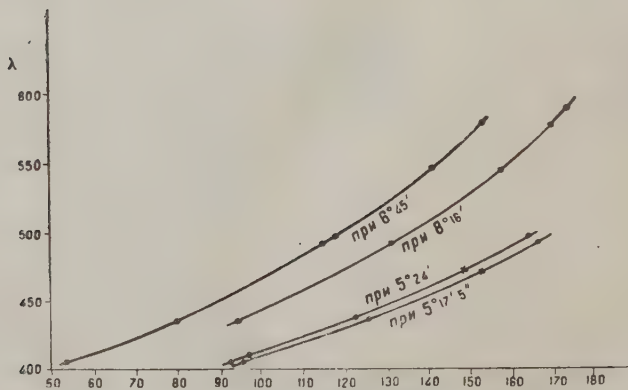
Поэтому вместо двух кривых градуировки для необыкновенного спектра получается целых два семейства кривых. Во-вторых, кривая градуировки обыкновенного спектра зависит (правда, неособенно значительно) от положения двоякопреломляющей призмы в коллиматоре. Поэтому если надо установить прибор так, чтобы получить в одном коллиматоре два луча с определенной длиной волны — обыкновенный и необыкновенный, то, получив из кривой градуировки обыкновенного спектра нужное положение коллиматора относительно призмы P и из одной из семейства кривых для необыкновенного спектра нужное положение двоякопреломляющей призмы, необходимо изменить положение коллиматора

так, чтобы длина волны обыкновенного луча осталась прежней, после чего надо снова изменить положение двоякопреломляющей призмы, т. к. с перемещением коллиматора смещается и градуировка необыкновенного спектра.

На фиг. 6, 7 и 8 даны кривые градуировки обыкновенных спектров для положения двоякопреломляющей призмы около призмы P и около щели



Фиг. 6.



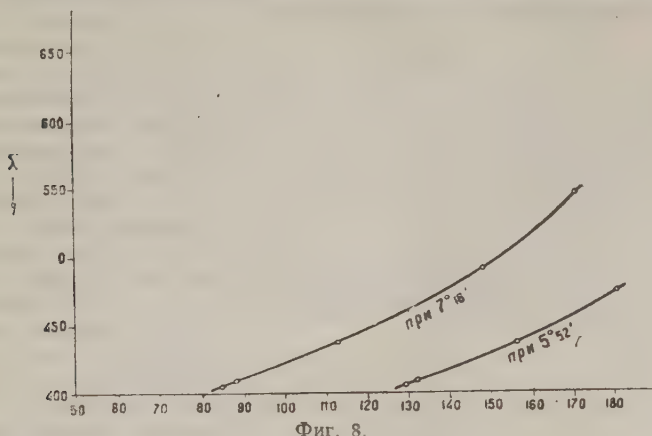
Фиг. 7.

и несколько кривых градуировок необыкновенных спектров для разных положений коллиматоров.

Кроме того, так как яркости спектров обыкновенного и необыкновенного различны, необходимо сравнить их между собой и определить соответственные переходные множители.

Наконец, как это делается обычно, надо построить кривую хода нуля прибора для разных длин волн.

В качестве источника света применялись молочные лампы «ОСРАМ» на 60 W. Перед этими лампами помещалось еще по кусочку матового стекла. Распределение энергии в спектре этих ламп вместе с матовым стек-



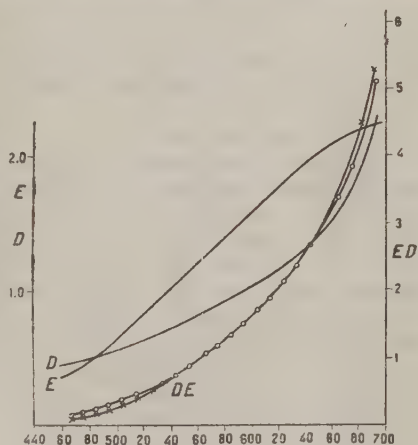
Фиг. 8.

лом было определено на спектрофотометре Кениг-Мартенса путем сравнения с лампой Гефнера и (в цветовой лаборатории ГОИ в Ленинграде с вакуумной лампой накаливания с известной цветовой температурой. Эта кривая дана на фиг. 9.

3. Методика измерений и полученные результаты. На этом приборе прежде всего было промерено распределение яркости в спектре для нормального глаза и для глаза с временной искусственной цветной слепотой по каскадному методу Экснера-Айвса.

Метод этот сводится к следующему. Для ряда точек спектра промеряют отношение яркостей сосед-

них участков $p = \frac{L_{\lambda}}{L_{\lambda-\Delta\lambda}}$, строят



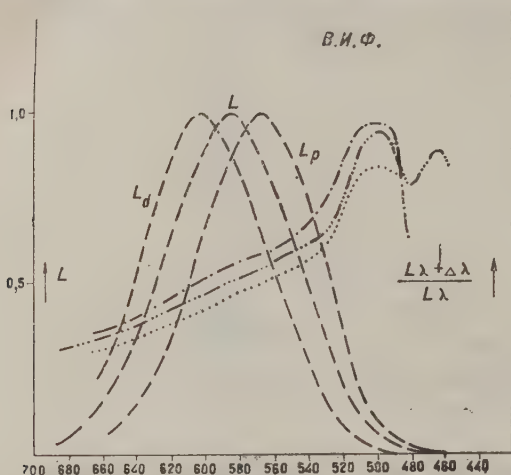
Фиг. 9.

по полученным точкам кривую $p(\lambda)$ для всего спектра и уже из нее последовательным умножением и делением или при помощи графического интегрирования находят кривую $L(\lambda)$.

$\Delta\lambda$ нами было взято постоянным для всего спектра и равным 8 мμ. Кривые отношений даны на фиг. 10 и 11 (средние кривые), где также даны и вычисленные по ним кривые распределения яркости в спектре (средние кривые).

Искусственная цветовая слепота получалась нами следующим образом. Свет от мощной киноламп на 1 000 W разлагался в спектре дейссовским монохроматором. При действии на глаз такого излучения из красного

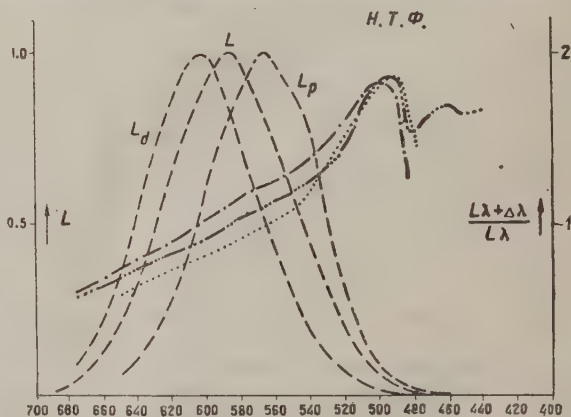
конца спектра (λ от 680 до 650 $\text{м}\mu$) в течение около 1 мин. (яркость утомляющего поля равнялась примерно 2 стильбам, т. е. примерно 2 международным свечам на см^2) мы получали совершенно определенно выраженное явление красной слепоты, наличие которой проверялось по уравнению



Фиг. 10.

Релея. Измерения были очень трудны, необходимо было по много раз промерять одни и те же точки, а самое утомление далеко не безвредно для глаз. Все эти измерения производились методом подстановки, который сводился к тому, что сначала мы всегда приравнивали цвет одной половины поля зрения цвету другой, затем изменяли на 8 $\text{м}\mu$ цвет одной из этих половин и снова делали установку на равенство или на наибольшее сходство, если была заметна разница в цветности (после ослепления почти все измерения сводились к установкам на тождество). Для получения зеленой слепоты нужно было сначала определить длину волны света, которым надлежало утомляться. Для этого мы исходили по Экснеру из явления Бецольда-Брюкке, определяя ту точку спектра в зеленой части его, цвет которой не изменялся при уменьшении силы света. Для определения этой точки спектра мы пользовались спектрофотометром Кениг-Мартенса, причем нашли эту соответствующую нашему основному зеленому ощущению точку при $\lambda = 511 \text{ м}\mu$ для глаза В. Ф. и при $\lambda = 510.5 \text{ м}\mu$ для глаза Н. Ф. Сообразно с этим все опыты с зеленой слепотой мы проводили, утомляя глаз зелеными лучами, имеющими указанные длины волн. Полученные нами результаты изображены на фиг. 10 и 11.

Полученные после утомления кривые L'_R и L'_G дают нам распределение по спектру основного красного и основного зеленого раздражений, выраженных в яркостных единицах. Т. к. яркость есть линейная функция компонентов, то, написав ряд уравнений $L(\lambda) = aL'_R(\lambda) + bL'_G(\lambda)$ через каждые



Фиг. 11.

10 мμ в пределах от 510 до 640 мμ мы методом наименьших квадратов можем найти a и b . Найдя a и b и помножив на них L'_R и L'_G , мы выражаем кривые распределения яркости в спектре для цвето-слепого глаза в таких единицах, чтобы

$$L(\lambda) = L_p(\lambda) + L_d(\lambda).$$

Кривые сложения определялись на этом же приборе для большого числа длин волн: через каждые 10 мμ в пределах от 450 до 680 мμ, т. е. в 23 точках спектра. На фиг. 12, где по оси абсцисс отложены $\lambda\lambda$, а по оси ординат трехцветные коэффициенты r_λ , g_λ , b_λ , для красных (680 мμ), зеленых (517 мμ) и синих (480 мμ) лучей, даны полученные нами для глаза В. Ф. и Н. Ф. результаты.

Для большей ясности метода, применяемого при нахождении коэффициентов r_λ , g_λ , b_λ , разберем какой-нибудь конкретный пример.

Для получения сложением цвета F луча $\lambda = 490$ мμ устанавливаем прибор так, чтобы этот луч вместе с красным ($\lambda = 670$ мμ) был напр. в левом коллиматоре, а лучи $\lambda = 517$ мμ (G) и $\lambda = 480$ мμ (B) были в правом. Перемещением николей и изменением щелей добиваемся равенства левого и правого поля. Пусть соответственные отсчеты николей и щелей будут слева $\alpha = 6^\circ$ и щель 0.50 мм и справа $\beta = 22^\circ$ и щель 0.43 мм.

При этом $\lambda = 490$ мμ в левом коллиматоре — необыкновенный луч и $\lambda = 480$ мμ в правом коллиматоре — также необыкновенный луч. Из градуировки прибора известно, что правый необыкновенный луч $\lambda = 490$ мμ ярче левого обыкновенного $\lambda = 490$ мμ в 1.45 раза и правый необыкновенный луч мμ — 480 мμ ярче правого обыкновенного в 1.40 раза.

Ход нуля прибора даст для $\lambda = 490$ мμ переводный множитель для правой щели по отношению к левой 1.14.

Следовательно можно написать такое уравнение:

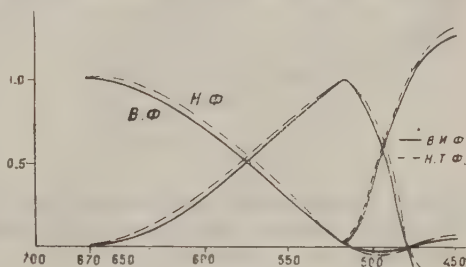
$$0.50(R \sin^2 6 + F \cdot 1.45 \cos^2 6) = 0.43 \cdot 1.14(G \sin^2 22 + B \cdot 1.40 \cos^2 22),$$

откуда в относительных единицах и получается $F_{490} = -0.01 R + 0.11 G + 0.90 B$.

Для того чтобы отнести эти трехцветные коэффициенты к таким единицам, которые при сложении в равных количествах дают белый цвет, было поступлено следующим образом.

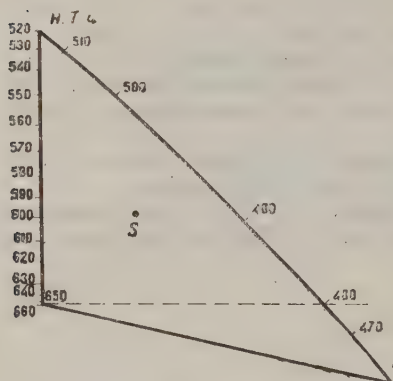
Перед окулярной щелью была поставлена лупа, смешивающая все лучи обеих половин поля зрения. Кроме того в плоскости щели был поставлен ахроматический экран, освещенный сбоку стандартным белым светом (лампа 2848° + жидкий фильтр В. М. О. К., повышающий ее цветовую температуру до 4800°).

Меняя относительные количества основных цветов, мы добивались ахроматичности поля зрения. После приведения к белому трехцветных коэффициентов для В. Ф. и Н. Ф. мы могли построить и график сложения цветов (фиг. 12). Для этого по оси абсцисс мы откладываем b , а по оси ординат g . Белый цвет лежит в точке $S(g = b = 1/3)$.

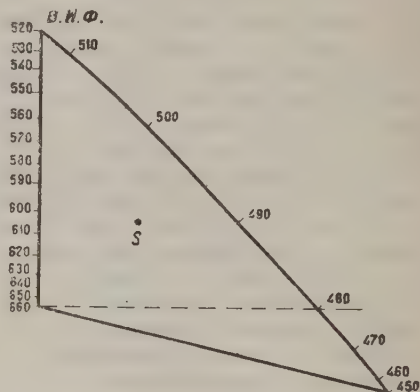


Фиг. 12.

Имея этот график, мы можем построить кривые сложения для этих лучей 680, 517 и 480 м.к. в яркостных единицах, т. е. так чтобы для любой длины волны сумма ординат этих кривых равнялась бы ординате кривой распределения яркости в нашем призматическом спектре. Для этого кроме кривой распределения яркости в спектре нам нужно знать лишь

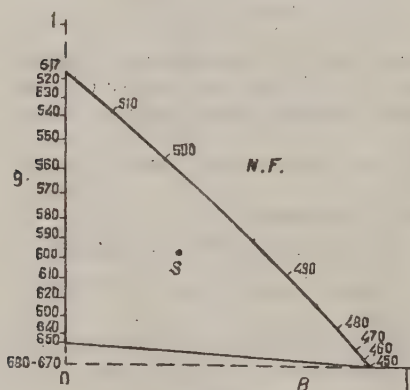


Фиг. 13а.

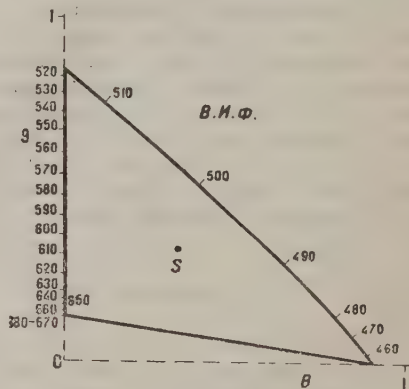


Фиг. 13б.

яркости трехцветных единиц вышеуказанных спектральных стимулов 680, 517, 480 м.к., которые мы находим следующим образом. Из кривой распределения яркости в спектре мы находим яркости излучений 680, 517



Фиг. 14а.



Фиг. 14б.

и 480 м.к. Зная, с другой стороны, «белое» уравнение, мы, умножив взятые из спектральной кривой цифры на соответствующие коэффициенты этого уравнения, получим L_{r_1} , L_{g_1} , L_{b_1} . Так как нам важны лишь относительные величины, один из коэффициентов (при r_1 например) мы можем положить равным единице.

Искомые ординаты кривых сложения \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} выразятся тогда так:

$$\bar{r}_1 = \frac{L_{\lambda} \cdot r_1}{r_1 + L_{g_1} g_1 + L_{b_1} b_1}; \quad \bar{g}_1 = \frac{L_{\lambda} \cdot g_1 L_{g_1}}{r_1 + L_{g_1} g_1 + L_{b_1} b_1} \text{ и } \bar{b}_1 = \frac{L_{\lambda} \cdot b_1 L_{b_1}}{r_1 + L_{g_1} g_1 + L_{b_1} b_1}.$$

Очевидно однако, что от 517 $m\mu$ и до конца спектра мы будем иметь одну ординату отрицательной. Для того чтобы избежать этого и одновременно сделать получаемые кривые наиболее близкими к кривым, полученным после утомления, мы изменили оси—от реальных спектральных цветов перешли к более, чем в спектре насыщенным цветам, которые не давали бы отрицательных значений трехцветных коэффициентов для спектральных цветов и кривые сложения для которых наиболее близко подходили бы к кривым, полученным после красного и зеленого утомления.

Путем проб и учитывая определенную ранее длину волны, соответствующую по цветовому тону основному зеленому цвету (511 и 510.5 $m\mu$), мы нашли в графиках 13(a) и 13(b) точки, соответствующие основным цветам R , G , B . После этого мы графическим путем нашли уравнения, связывающие наши новые цвета R , G , B со старыми R_1 , G_1 , B_1 .

Таблица 1

(Н.Т.Ф.)

$\lambda\lambda$	r_1	g_1	b_1	\bar{r}_1	\bar{g}_1	\bar{b}_1
680	0.935	0.065		0.0314	0.0027	
670	0.935	0.065		0.060	0.005	
660	0.921	0.079		0.122	0.0128	
650	0.915	0.085		0.206	0.023	
640	0.907	0.093		0.311	0.0393	
630	0.860	0.140		0.417	0.082	
620	0.801	0.199		0.497	0.151	
610	0.749	0.251		0.564	0.232	
600	0.686	0.314		0.588	0.330	
590	0.629	0.371		0.575	0.445	
580	0.569	0.431		0.495	0.459	
570	0.496	0.504		0.380	0.475	
560	0.415	0.585		0.271	0.464	
550	0.340	0.660		0.177	0.419	
540	0.268	0.732		0.103	0.343	
530	0.214	0.786		0.056	0.252	
520	0.148	0.852		0.026	0.181	
510	0.114	0.754	0.132	0.0126	0.0976	0.00008
500	0.098	0.617	0.285	0.0063	0.057	0.00036
490	0.088	0.271	0.641	0.0047	0.0187	0.00054
480	0.088	0.116	0.796	0.0054	0.0083	0.00068
470	0.083	0.070	0.847	0.039	0.0039	0.00056
460	0.087	0.043	0.900	0.0026	0.00034	0.00038
450	0.092	0.006	0.932	0.0025	0.00018	0.00026

Выражая, как и раньше, эти цвета в единицах, дающих при сложении в равных количествах белый цвет, мы получили трехцветные коэффициенты спектральных цветов в новой системе координат, приведенные в табл. 1, 2 и на фиг. 14а и 14б. Кривые сложения в яркостных единицах мы

(В.И.Ф.)

λ	r_1	g_1	b_1	\bar{r}_1	\bar{g}_1	\bar{b}_1
680	0.872	0.128		0.0357	0.00063	
670	0.872	0.128		0.0595	0.0105	
660	0.857	0.143		0.110	0.0224	
650	0.841	0.159		0.179	0.0409	
640	0.819	0.181		0.268	0.0717	
630	0.788	0.212		0.362	0.118	
620	0.741	0.259		0.446	0.188	
610	0.685	0.315		0.505	0.281	
600	0.628	0.372		0.530	0.380	
590	0.571	0.429		0.515	0.467	
580	0.510	0.490		0.456	0.529	
570	0.450	0.550		0.362	0.533	
560	0.389	0.611		0.270	0.515	
550	0.325	0.675		0.187	0.467	
540	0.266	0.734		0.119	0.397	
530	0.222	0.778		0.070	0.296	
520	0.163	0.837		0.032	0.198	
510	0.152	0.746	0.102	0.0172	0.102	0.000345
500	0.111	0.509	0.380	0.0120	0.067	0.00123
490	0.095	0.290	0.615	0.0098	0.036	0.00192
480	0.082	0.133	0.785	0.0076	0.0148	0.0022
470	0.083	0.071	0.846	0.00535	0.0055	0.00166
460	0.087	0.023	0.890	0.00375	0.0011	0.00112
450	0.087	0.007	0.907	0.0025	0.0002	0.00078

получили по приведенным выше формулам, причем r , g , b были взяты из табл. 1 и 2, а коэффициенты L_r , L_g , L_b сделались при этом равными: 1; 1.21; 0.014 для Н. Ф. и 1; 1.21; 0.03 для В. Ф.

Полученные результаты даны на фиг. 2 и 3 и в табл. 1 и 2.

Принимая во внимание трудность получения «утомленных» кривых, совпадение этих кривых с кривыми сложения следует признать хорошим.

Далее эти кривые были пересчитаны на стандартный белый свет М. О. К. (4 800°), распределение энергии в спектре которого дано на фиг. 4, причем площади их были сделаны равными [для этого было измерено распределение энергии в спектре наших ламп и внесены поправки на дисперсию и поглощение света в приборе (фиг. 4 и табл. 3)]. Из того факта, что «сияная» кривая оканчивается уже у 517 мμ, вытекает одно следствие, которое может быть использовано на практике.

Предположим, что мы имеем красную или зеленую слепоту. Тогда до 517 мμ мы будем иметь или одну зеленую или одну красную кривую и сможем очевидно считать, что фотохимический эффект различных спектральных лучей пропорционален ординатам этой кривой. Пусть далее одна половина поля зрения освещена желтым натровым светом (589 мμ), а другая смесью красного света лития (671 мμ) и зеленого света талия

Таблица 3

Кривые основных возбуждений.

для В.И.Ф.			для Н.Т.Ф.			b
$\lambda\lambda$	r	g	b	r	g	
670	0.0172	0.00207		0.0173	0.00114	
660	0.0355	0.00492		0.0394	0.00333	
650	0.0648	0.0104		0.0742	0.00675	
640	0.108	0.0198		0.126	0.01290	
630	0.162	0.0359		0.187	0.02985	
620	0.219	0.0628		0.244	0.0610	
610	0.274	0.1013		0.306	0.1023	
600	0.317	0.154		0.351	0.160	
590	0.348	0.214		0.389	0.229	
580	0.356	0.281		0.387	0.292	
570	0.332	0.332		0.349	0.354	
560	0.290	0.366		0.283	0.394	
550	0.222	0.378		0.211	0.404	
540	0.158	0.357		0.136	0.369	
530	0.104	0.300		0.083	0.304	
520	0.055	0.232	0.000	0.045	0.254	0.0000
510	0.0365	0.148	0.0558	0.0267	0.169	0.0387
500	0.0323	0.122	0.251	0.0170	0.125	0.1595
490	0.0338	0.0843	0.501	0.0162	0.0525	0.424
480	0.0326	0.0432	0.717	0.0232	0.0291	0.665
470	0.0293	0.0204	0.690	0.0213	0.0174	0.699
460	0.0255	0.0046	0.579	0.0177	0.0019	0.611
450	0.0203	0.0011	0.422	0.0125		0.387
440	0.0150	0.000	0.287	0.0090		0.239
430	0.0150		0.225	0.0057		0.137
420	0.0063		0.110	0.0030		0.0683
410	0.0026		0.040	0.0015		0.0296

(536 мμ). Для получения тождества фотохимические эффекты на соответствующих участках сетчатки должны быть одинаковы и поэтому, обозначив через L_{671} ординату красной или зеленой кривой, соответствующую $\lambda=671$ мμ, и соответственно через L_{536} и L_{589} для двух других длин волн, мы можем написать

$$xL_{671} + yL_{536} = zL_{589}.$$

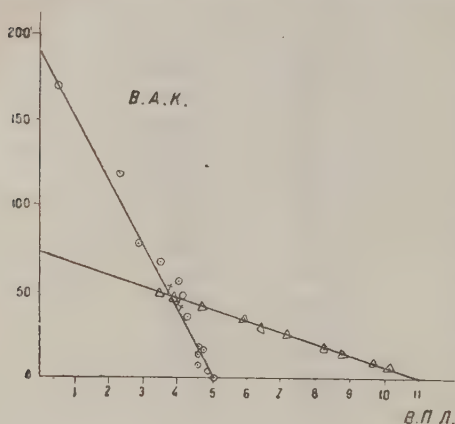
Разделив обе части равенства на zL_{589} , мы получим:

$$ax + by = 1,$$

откуда следует, что один и тот же желтый цвет (zL_{589}) можно получить различными комбинациями двух других цветов и что, если мы необходимое для этого количество красного (x) будем откладывать, положим, по оси абсцисс, а количество зеленого (y) по оси ординат, мы получим прямую линию. На фиг. 15 $\odot\odot\odot$ обозначают установки одного приращенного протанопы (проф. В. А. К.), а $\triangle\triangle\triangle$ —то же приращенного одностороннего крайнего дейтераномала (инж. В. П. Л.). Взяв из их кривых распределения яркости в спектре L_{671} , L_{536} и L_{589} и откладывая по оси абсцисс ax , а по оси ординат by , мы получим прямые изображения на фиг. 16

и 17. Для нормального глаза мы получим одну единственную установку, обозначенную на фиг. 15+ (для Н. Ф.) и* (для В. Ф.), около точек пресечения протанопической и дейтеранопической прямых.

П р и м е ч а н и е. Так как полученные нами данные относительно распределения яркости в спектре временного дейтеранопы показывают ясно



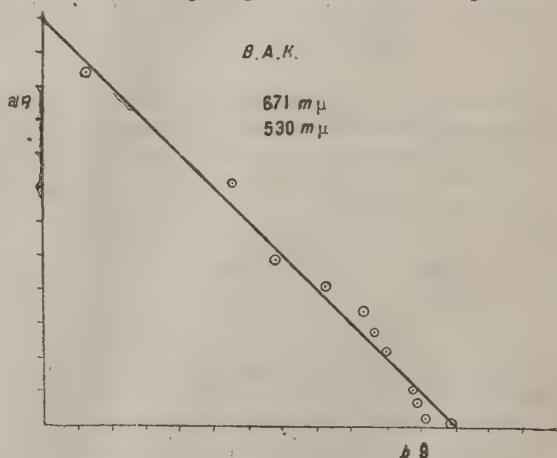
Фиг. 15.

смещение его кривой в сторону длинных волн (в литературе же до сих пор были противоречивые указания относительно прирожденных дейтеранопов: Бродхун (11), Хехт (12), А. Кольрауш (13), Тролэнд (14) считают, что кривая распределения яркости в спектре дейтеранопы не отличается практически от таковой трихроната, в то время как Эбней (15), Ф. Экснер (16), Э. Шредингер (17), Ларсен (18), Питт (19) и др. полагают, что эта кривая сдвинута по отношению к нормальной в сторону длинных волн), мы промерили распределение яркости в спектре одного крайнего дейтераномала (инж. В. П. Л.) и нашли ясно выраженный

сдвиг кривой для дейтеранопического глаза в сторону длинных волн (фиг. 18). Тем самым вопрос получает однозначное разрешение.

4. Количественное изучение явления изменения цветового тона при прибавлении белого (явление Бецольда-Эбнея). Явление это, впервые количественно изученное Эбнеем в 1909 г., (20), состоит в том, что при прибавлении к спектральному белому свету цветовой

тон в общем случае изменяется. С точки зрения низшей метрики цвета оно необъяснимо. На самом деле при прибавлении белого точка, представляющая данный цвет в цветовом графике, приближается в «белой» точке по прямой линии, т. е. по линии, на которой в цветовом графике лежат цвета одного и того же цветового тона. Другое, до сих пор количественно не объяснимое и не укладывающееся в рамки низшей метрики цвета явление носит название явления Бецольда-Брюкке и состоит в том, что цветовой тон изменяется и при изменении лишь одной яркости попадающего в наш глаз светового пучка.



Фиг. 16.

Уравнение прямой, на которой в цветовом графике лежат все цвета одного и того же цветового тона, но разной чистоты, будет

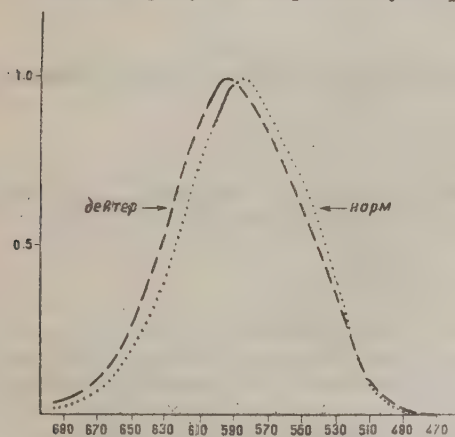
$$\frac{x-z}{y-z},$$

где $z < x$ и $z < y$ ¹ и это выражение, как легко видеть, при изменении x, y, z в одинаковое число раз, а также при прибавлении белого, когда x переходит в $x+s, y$ в $y+s, z$ в $z+s$, не изменяется. Объяснить эти оба явления можно, лишь зная кривые распределения по спектру истинных основных возбуждений глаза и введя некоторую новую функцию, определяющую цветовой тон и изменяющуюся при изменении силы света и при прибавлении белого. В качестве функции, определяющей цветовой тон, мы взяли функцию

$$F(\lambda) = \frac{\lg(r-b)}{\lg(g-b)}$$

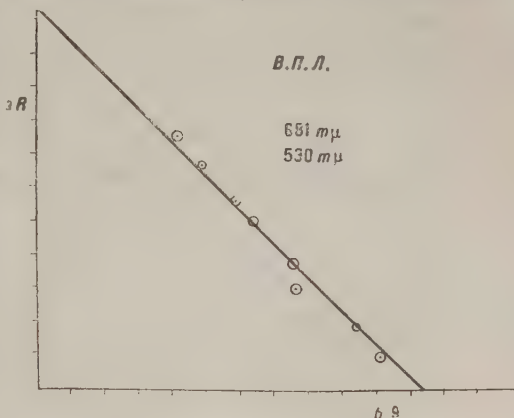
для случая, когда $b < r$ и $< g$, и аналогичную функцию для других возможных случаев. Функция эта в отличие от

нелогарифмической функции (λ) изменяется при изменении силы света. Построив кривую, изображающую $F_1(\lambda)$ в функции от λ , и вычислив $F_1(\lambda)$ для r, g и b в десять раз больших



Фиг. 18.

вых (Δ для Н. Ф. и \odot для В. Ф.). В пределах от 640 мμ до 500 мμ согласие вполне удовлетворительное, что же касается более коротких длин волн, то наиболее вероятным объяснением изменения цветового



Фиг. 17.

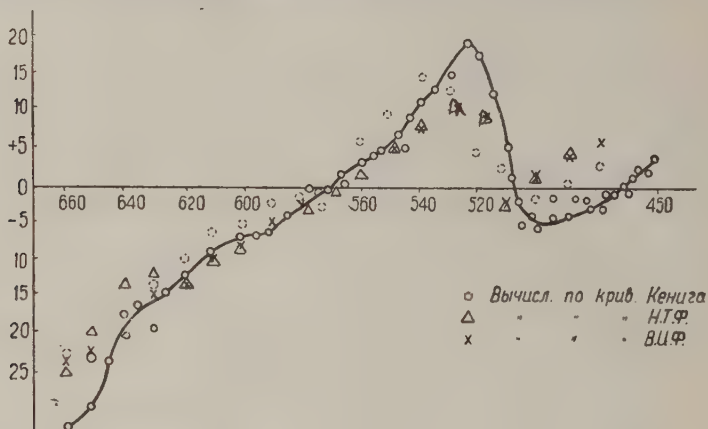
$$F_1(\lambda) = \frac{\lg(r-b) + \lg 10}{\lg(g-b) + \lg 10}$$

мы из кривой находим соответствующие найденным значениям $F_1(\lambda)$ длины волн.

Единственное количественное экспериментальное исследование этого явления было проделано Парди (20) (1931 г.), который приводит такую кривую (фиг. 19, где по оси абсцисс отложены длины волн, а по ординатам $\Delta\lambda$, наблюдаемые при изменении силы света в 10 раз). Крестиками и треугольниками нанесены данные, полученные по вышеприведенной формуле из наших кривых

¹ Эта функция для определения цветового тона была впервые введена Кенигом, затем применялась О. Штейндлер, П. П. Лизаревым и Хашеком.

тона с интенсивностью в этой части спектра будет повидимому старое объяснение Экснера, сводящееся к тому, что при уменьшении интенсивности света незначительные по величине стимулы R и G дадут ощущение ниже порожнего и таким образом вызовут наблюдаемое изменение длины волны. Для того чтобы объяснить изменение цветового тона при прибавлении белого, предложенное выражение для $F(\lambda)$ нуждается в введении



Фиг. 19.

некоторого поправочного множителя, который для спектральных цветов обращался бы в единицу. Такой множитель может быть взят в виде

$$p = \frac{\lg(r+s)}{\lg(g+s)} \cdot \frac{\lg g}{\lg r}.$$

для случая, когда $r > g > b$.

Общий вид функции, определяющей цветность таких «разбавленных» цветов, будет следовательно:

$$F(\lambda) = \frac{\lg(r-b)}{\lg(g-b)} \cdot \frac{\lg(r+s)}{\lg(g+s)} \cdot \frac{\lg g}{\lg r}.$$

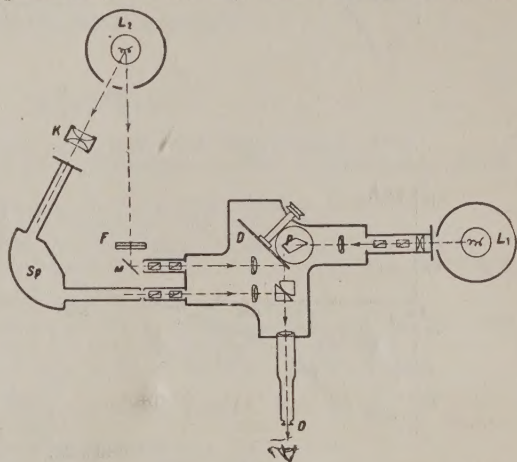
Для наших кривых, в которых B оканчивается уже при 517 мμ, мы получим, что на большем протяжении спектра от красного конца его и до 517 мμ

$$F(\lambda) = \frac{\lg(r+s)}{\lg(g+s)}.$$

В литературе имеется лишь одно экспериментальное, упомянутое выше, исследование этого явления, произведенное Эбнеем в 1909 г. (19). Эбней определял кажущееся изменение цветового тона спектральных цветов при прибавлении к ним от 3 до 60% белого, по яркости равного яркости D линии спектра. К сожалению количественных данных, относящихся к синей и фиолетовой частям спектра, Эбней не дает, ограничиваясь указанием, что в синей части прибавление белого не вызывает заметного изменения цветового тона, а в фиолетовой влечет за собой покраснение, т. е. уменьшение длины волны. В качестве белого он брал неразложимый в спектр свет вольтовой дуги, т. е. заведомо желтоватый свет. Поэтому мы прежде всего заново исследовали это явление, пользуясь установкой, схема которой дана на фиг. 20.

Свет от лампы L_1 проходит через две призмы Николя, призму P и через вращающийся диск из зеркального стекла D , два сектора которого, каждый по 90° , посеребрены, а два прозрачны. При помощи этого диска к спектральным лучам примешивается свет от лампы L_2 с цветовой температурой в $2\ 848^\circ$, прошедший через двойной жидкий фильтр Дэвиса и Гибсона F , повышающий ее цветовую температуру до $4\ 800^\circ$. Другой пучок от этой же лампы направляется в спектроскоп, который дает монохроматический пучок света, освещающий другую половину поля зрения. Измерения производились следующим образом. Установив оба поля зрения на одинаковую длину волны, мы прибавляем к одному полю белый свет, что

влечет за собой разницу полей как по светлоте и насыщенности, так в общем случае и по цветовому тону. Эту последнюю разницу мы и компенсируем изменением длины волны света, разбавляемого белым. Подравнивание полей по светлоте не делалось во избежание влияния Бецольда - Брюкке. (Для некоторых длин волн — для $520\text{ м}\mu$ например — прибавление белого вызывало пожелтение «разбавляемого» цвета; если же при этом увеличить яркость другого поля для получения одинаковой яркости с первым,



Фиг. 20.

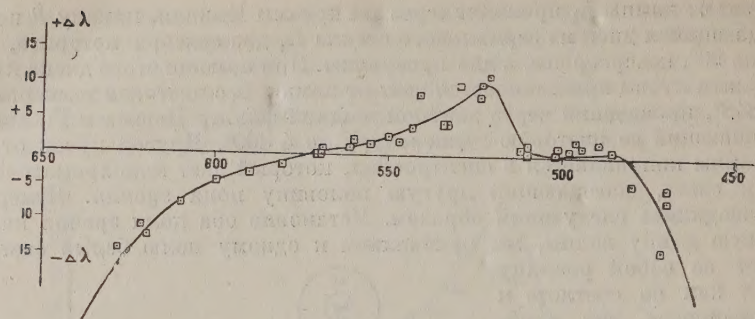
это другое поле желтеет вследствие явления Бецольда-Брюкке, что до известной степени, а иногда и полностью может компенсировать изменение цветового тона первого поля.) При разбавлении красного поля белым приходилось бороться с сильным влиянием контраста, из-за которого получалось посинение средней части поля. Для уменьшения этого влияния приходилось уменьшать как яркость красного поля, так и количество прибавляемого белого. Далее, так как синий конец спектра от $510\text{ м}\mu$ был значительно темнее других участков спектра, то прибавление того же количества белого к этим цветам давало настолько малонасыщенные поля, что судить об их цветовом тоне было очень трудно. Поэтому для этих длин волн яркость спектральных лучей бралась в 4 раза большей, а яркость примешиваемого белого — в 4 раза меньшей.

Определение количества примешиваемого белого производилось сравнением яркости этого белого с яркостью линии нашего спектра по методу мигания, причем оказалось, что эта яркость белого равна 0.03 яркости D линии. Все длины волн брались нами при $63^\circ 30'$, т. е. при $\frac{1}{5}$ яркости спектра при 0° . Примесь белого поэтому составляла как раз 15% от яркости линии. Для синего конца длины волн брались при 0° , а белый при 60° , что соответствует примеси в 1% от яркости линии.

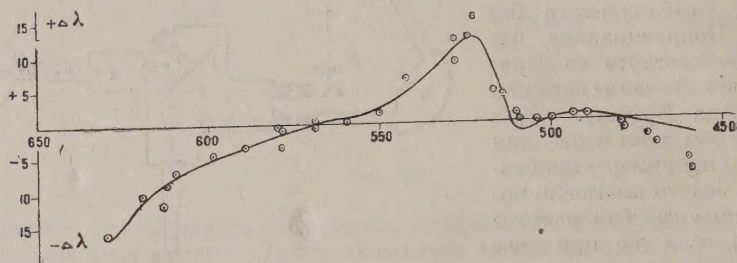
Результаты

Полученные результаты для В. Ф. и Н. Ф. даны на фиг. 21 и 22.

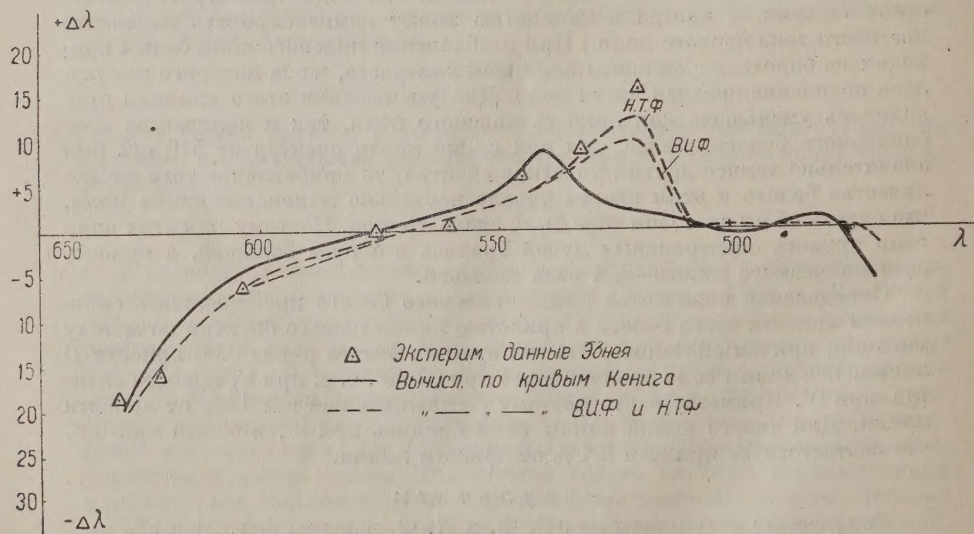
Сплошные кривые вычислены теоретически на основании приведенных



Фиг. 21.



Фиг. 22.



Фиг. 23.

выше формул из трех основных кривых для этих наблюдателей. Принимая во внимание трудности измерений, согласие экспериментальных данных с вычисленными следует признать вполне удовлетворительным. Для сравнения мы приводим здесь аналогичные данные, полученные Эбнеем, и три кривых, вычисленных по нашим формулам: $a-a$ для старых кривых основных возбуждений Кенига и Дитеричи; $b-b$ для глаза В. Ф. и $c-c$ для глаза Н. Ф. (фиг. 23). Наши кривые на всем протяжении дают лучшее согласие с опытными данными Эбнея, чем старые кривые Кенига и Дитеричи.

Оптическая лаборатория

Всесоюзного Института экспериментальной медицины.

Москва.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lasareff P., *Théorie ionique de l'excitation des tissus vivants*, 1928.
2. Koenig A. und Dieterici C., *Sitzungsber. d. Berl. Akademie vom 29 Juli 1886*, p. 805.
3. Guild J., *Philos. Trans. of the Roy. Soc. of London*, 1931, p. 1—37, Nr. 1.
4. Wright W. D., *Trans. Opt. Soc.*, 1929—30, Vol. 31, p. 201.
5. Kohlrausch A., *Handbuch der norm. und path. Physiologie*, Bd. XII, 2.
6. Hamilton W. E. and Freeman F., *1. Opt. Soc. of Am.*, 1932, Vol. 22, p. 369—387.
7. Wright W. D., *Proc. of the Roy. Soc., B.*, Vol. 115, 1934, p. 49—87.
8. Fedorov N. T. und Fedorova V. I., *Naturwissenschaften*, 16, 757, 1928.
9. Fedorov N. T. und Fedorova V. I., *ZS. für Phys.*, 57, 855, 1929.
10. Fedorov N. T. und Fedorova V. I., *ZS. für Phys.*, 62, 834, 1930.
11. Brodhun, E., *Diss.*, Berlin, 1887.
12. Hecht S., *Rep. of a Joint. Discus. on Vision*, London, 1932, p. 126.
13. Kohlrausch A., *l. c.*, p. 1499.
14. Troland L., *The Principles of Psychophysiology*, N. Y., 1929.
15. Abney W., *Researches in Colour Vision*, London, 1913.
16. Exner F., *Sitzungsber. d. Wien, Akad.*, B. 131, p. 615, 1922.
17. Schrödinger E. in *Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik*, B. 11, p. 551.
18. Larsen H., *Diss.* (Kopenhagen), 1921.
19. Pitt, *Med. Rep. Council № 200*, 1935.
20. Abney W., *Proc. Roy. Soc., A.*, Vol. LXXXIII, 1909.
21. Purdy, *The Amer. Journal of Psychology*, XLIII, p. 541, 1931.

N. T. FEDOROV and V. I. FEDOROVA. STUDY OF COLOUR VISION

SUMMARY

In 1886 a paper by the Berlinian physicist Koenig and Dieterici was presented by H. V. Helmholtz to the Berlin Academy of Science. This paper was devoted to the determination of the fundamental responses curves of the eye by means of a combination of the mixture curves for spectral stimuli for a normal trichromate with corresponding curves for the colour-blinds. Not till 1934 did the Royal Society in London receive a paper by Wright (National Physical Laboratory, London), which repeated the determination of these curves according to a new method based on light adaptation phenomena. In his experiments Wright obtained negative values for the green excitation curve in the blue and violet parts of the spectrum. To this investigation of Wright can apply Parson's words concerning the first part of Wright's work previously published: «Some recent and admirable observations on the redetermination of the sensation curves were made after five minutes of dark adaptation: From the physiological point of view five minutes or less of light—adaptation would have been preferable».

We have completed an investigation devoted to the determination of f. r. c. under the conditions of a good light adaptation according to our new method based on the combination of the mixture curves for spectral stimuli with spectral luminosity curves for artificial colour blinds. Our investigation is based on two following experimental data.

1. By an action of extreme red and green $\lambda \cong -511 \text{ m}\mu$ spectral stimuli on the eye, we can obtain for a short time protanopia or deuteranopia. We established this by means of a Nagel anomaloscope and the colour mixing apparatus of Helmholtz.

2. When the eye is fatigued by some spectral stimuli all ordinates of each f. r. c. are changed in the same ratio, as follows from the existence of the «persistence of colour equations».

Combining the mixture curves for the spectral stimuli 680, 517 and 580 $\text{m}\mu$ for the normal eye with the spectral luminosity curves for an artificial temporary protanopia and deuteranopia we obtained the following f. r. c. for two normal trichromates. These curves were calculated on the spectrum of the standard light source B (I. C. I.).

The fundamental responses curves obtained by us were applied to the explanation of some phenomena of colour vision.

1. The change of the hue with a change of the light intensity (Bezold-Brücke's phenomenon).

2. The changes of the hue with the addition of white (Bezold-Abney phenomenon).

The Optical Laboratory of the Institute
for Experimental Medicine of USSR.
Moscow.